



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MODELOVÁNÍ ORGANICKÝCH ELEKTROCHEMICKÝCH
TRANZISTORŮ**

MODELLING OF ORGANIC ELECTROCHEMICAL TRANSISTORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Truksa

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0967/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Jan Truksa	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Ota Salyk, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Modelování organických elektrochemických tranzistorů

Zadání bakalářské práce:

1. Rešerše literatury na téma organický elektrochemický tranzistor
2. Základy programu COMSOL pro modelování fyzikálních polí.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jan Truksa
Student(ka)

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tématem práce je tvorba virtuálního modelu elektrického pole kruhového organického elektrochemického tranzistoru (OECT) a následné srovnání vypočítaných hodnot s reálným systémem rotačně symetrických elektrod. Rozložení potenciálu v tranzistoru bylo modelováno pomocí metody konečných prvků a ze získaných výsledků bylo určeno rozložení intenzity elektrického pole a proudového pole. Následně bylo provedeno kontrolní mapování potenciálového pole v reálném systému hliníkových elektrod, ponořených do vody. V práci je uveden model elektrického pole OECT s dosud neobvyklým kruhovým uspořádáním. Model musel být z důvodu nedostatečné výpočetní kapacity značně zjednodušen. Výsledky kontrolního experimentu souhlasí s vypočítanými hodnotami i přes značné zjednodušení. Odchytky výstupní charakteristiky modelu od výsledků reálného OECT byly způsobeny zjednodušením modelu oproti skutečnosti.

ABSTRACT

The topic of this work is the making of a virtual model of a circular organic electrochemical transistor (OECT) and its electric field, and comparison of the computed results to a real system of rotationally symmetrical electrodes. The electric potential field in the transistor was modelled using the finite element method and the electric field and current field were determined using the results. Later, the electric potential field was mapped in a real system of aluminium electrodes, submerged in water. The electric field model of an unusually configured circular OECT is presented in this work. Due to insufficient computing capacity, the model had to be significantly simplified. The computed results agree with the experimentally determined potential field despite the simplification. The deviations of the model output characteristic from real OECT characteristic were caused by simplifying the model in respect to reality.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organický elektrochemický tranzistor, organické polovodiče, elektrické pole, proudové pole, modelování, COMSOL Multiphysics

KEYWORDS

Organic electrochemical transistor, organic semiconductors, electric field, current field, modelling, COMSOL Multiphysics

TRUKSA, J. *Modelování organických elektrochemických tranzistorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 46 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty Chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. Ing Otě Salykovi, CSc. za odborné rady a pomoc při tvorbě bakalářské práce.

OBSAH

1. ÚVOD	6
1.1. Cíle práce	6
2. TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1. Organický elektrochemický tranzistor	7
2.1.1. Struktura organických polovodičů	7
2.1.2. PEDOT:PSS	9
2.1.3. Popis transportu náboje v organickém polovodiči	11
2.2. Popis organického elektrochemického tranzistoru	12
2.2.1. Funkce organického elektrochemického tranzistoru	13
2.2.2. Nejčastěji používané materiály	16
2.2.3. Současné aplikace organických elektrochemických tranzistorů	17
2.3. COMSOL Multiphysics	18
2.4. Fyzikální popis OECT	18
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1 Modelování OECT	20
3.2 Kontrolní mapování potenciálového pole	25
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	27
4.1. Výsledný model OECT	27
4.2. Výsledky kontrolního experimentu	36
5. ZÁVĚR	38
6. POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY	40
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	42

1. ÚVOD

Organické elektrochemické tranzistory (OECT) je v současné době předmětem mnoha výzkumů. Jedná se o zařízení, složené ze tří elektrod, z nichž dvě jsou spojeny organickou vodivou sloučeninou, tvořící vodivý kanál. Třetí elektroda je od kanálu oddělena elektrolytem. Elektrický proud, procházející vodivým kanálem lze regulovat pomocí působení elektrického napětí na elektrolyt – za těchto podmínek dochází k pronikání iontů elektrolytu do vodivého polymeru. Průnik iontů do polymerní vrstvy je spojen s nahrazením nosičů náboje v polymeru méně pohyblivými ionty a tím pádem s poklesem vodivosti kanálu [1].

Popis funkce OECT byl prozatím založen hlavně na vyhodnocování experimentálně získaných dat [2]. K úplnému popisu OECT je třeba řešení několika diferenciálních rovnic. Pro tento účel se hodí počítačové modelování, neboť analytické řešení vzniklé soustavy svou složitostí přesahuje rámec této práce. Pro popis elektrického pole v tranzistoru je použita Poissonova rovnice. Iontový drift v elektrolytu a především v tenké vrstvě na rozhraní elektrolytu s polymerním kanálem popisuje Nernst-Planckova rovnice [3]. Samotný přechod iontů dovnitř polymerní vrstvy popisuje Butler-Volmerova rovnice [4]. Celkový náboj iontů, procházejících do polymerní vrstvy lze poté použít k regulaci koncentrace nosičů náboje. Proud, procházející polymerním kanálem popisuje Ohmův zákon. Integrace proudové hustoty podle plochy poté dává výstupní proud tranzistoru.

Nejrozšířenější použití OECT je v oblasti bioelektroniky [1]. Organické vodiče se svými mechanickými vlastnostmi blíží biologickému materiálu a navíc pracují i ve vodném prostředí. Organické vodiče navíc kladou menší nároky na čistotu při výrobě a je možné je podle potřeby modifikovat [5]. Jejich nevýhodami jsou obtížnější krystalizace a degradace při aplikaci vysokého napětí. Nejdůležitějším materiálem, používaným pro vývoj OECT je v poslední době poly(3,4-ethylendioxythiofen) dopovaný polystyrensulfonovou kyselinou (PEDOT:PSS). Proto mu bude věnována zvláštní pozornost, a při výpočtech bude uvažováno jeho použití.

Výpočty budou prováděny v prostředí programu COMSOL Multiphysics 4.1. Jedná se o výpočetní program, schopný vyřešení potřebné soustavy diferenciálních rovnic na základě zadaných podmínek. Pro namodelování OECT bude použita metoda konečných prvků.

1.1. Cíle práce

Cílem této práce je vytvořit virtuální model organického elektrochemického tranzistoru, kde bude znázorněno elektrické a proudové pole. Pomocí tohoto modelu bude nasimulována výstupní charakteristika tranzistoru. Následně bude provedeno experimentální mapování elektrického potenciálu v elektrolytové vaně. Výsledky tohoto experimentu budou porovnány s namodelovaným potenciálovým polem. Vypočítaná voltampérová charakteristika bude porovnána s výsledky reálného OECT.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Organický elektrochemický tranzistor

OECT je založen na organických polovodičích. Jedná se o molekulární, oligomerní nebo polymerní organické sloučeniny, které jsou díky své struktuře schopné přenášet elektrický náboj. Pro přenos náboje v organických látkách je důležitý systém konjugovaných π -vazeb, kde dochází k delokalizaci a snadnému pohybu nosičů náboje [5].

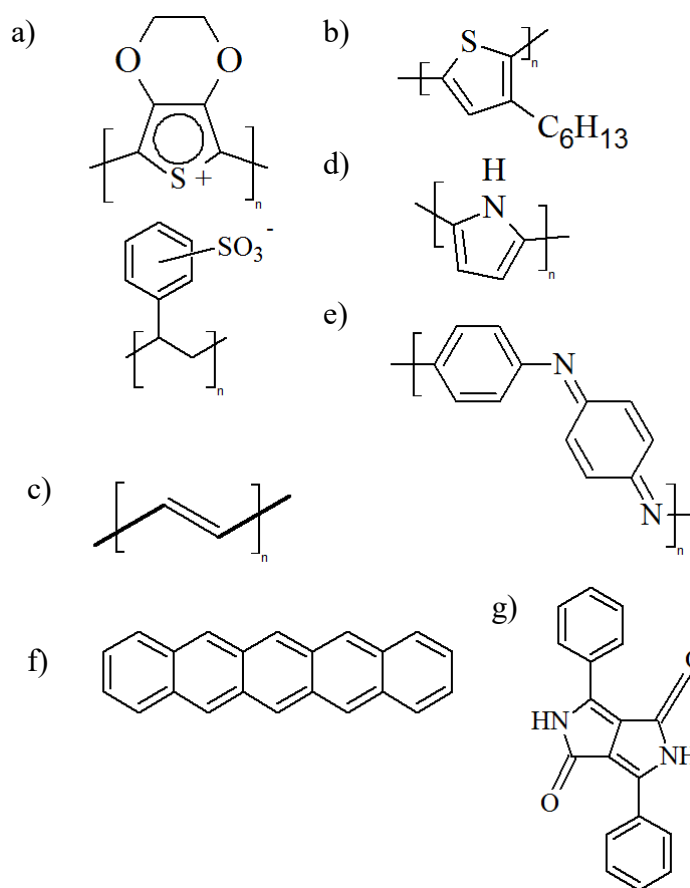
Na rozdíl od anorganických polovodičů, které tvoří jednoduché a pravidelné krystaly, čímž umožňují snadný transport elektrického náboje, organické látky často krystalizují obtížně. Polymerní monokrystaly je možné vypěstovat, jsou ale příliš křehké a navíc je tento proces náročný. Oligomerní a molekulární látky oproti polymerům krystalizují snadněji. Při praktické aplikaci je tedy nutné se spokojit s polykrystalickým nebo amorfním materiálem, běžné jsou aplikace ve formě tenké vrstvy. Nepravidelnost struktury materiálu výrazně snižuje pohyblivost nosičů náboje. V tenké vrstvě polymeru je pohyblivost nosičů náboje v řádech $10^{-2} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, zatímco v pečlivě připraveném krystalu je pohyblivost $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Velká výhoda organických polovodičů spočívá ve snadné výrobě z roztoku tiskem, rotačním nanášením nebo z pevné fáze vakuovým napařováním. Organické polovodiče navíc mají menší nároky na čistotu, než anorganické materiály [5]. Příklady organických polovodičů ukazuje obrázek 1. Podrobný přehled použitelných sloučenin vypracovali Guo et. al. [6].

2.1.1. Struktura organických polovodičů

Společným znakem polovodivých organických látek je řetězec sp^2 hybridizovaných atomů uhlíku, jejichž p_z orbitály tvoří již zmiňovaný systém π -vazeb. V ideálním případě lineárního polymeru tvoří nejvyšší obsazený molekulární orbital (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) valenční pás, a nejnižší neobsazený MO (LUMO – Lowest Unoccupied MO) vodivostní pás [5].

Jednou z nejčastějších součástí organických polovodivých sloučenin je thiofen. Polarizace heteroatomu síry vede ke stabilizaci konjugovaných vazeb a zlepšení přenosu náboje. Navíc lze zavedením vedlejších aromatických řetězců upravovat velikost π -systému. Alkany v postranních řetězcích zlepšují rozpustnost a podílejí se na krystalizaci. Jejich délka rovněž určuje teplotu fázové přeměny. Energetické úrovně lze vhodně měnit zavedením elektronodonorních (změna úrovně HOMO), nebo elektronakceptorních (změna LUMO) skupin. Kontrola energetických hladin je významná pro efektivní transport přes rozhraní polymeru s elektrodou [6]. Donorní a akceptorní skupiny navíc elektrostatickými interakcemi napomáhají uspořádání molekul. Na krystalografické struktuře se často podílejí i inter- a intramolekulární vodíkové vazby [5].

Další možností optimalizace polovodivého polymeru je dopování, tedy přidání látky, která je donorem, nebo akceptorem elektronů. Příkladem dopantu je polystyrensulfonová kyselina (viz obrázek 1). Přidání dopantu usnadňuje přenos nosičů náboje na rozhraní polymer-kov, kde při průchodu proudu dochází k tvorbě dipólů, omezujících přenos [5].



Obrázek 1 – příklady organických polovodičů. Vysokomolekulární látky: a) PEDOT:PSS, b) poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl (P3HT), c) polyacetylen, d) polypyrrol, e) polyanilin. Nízkomolekulární látky: f) pentacen, g) diketopyrrolopyrrol (DPP) [5, 6, 7].

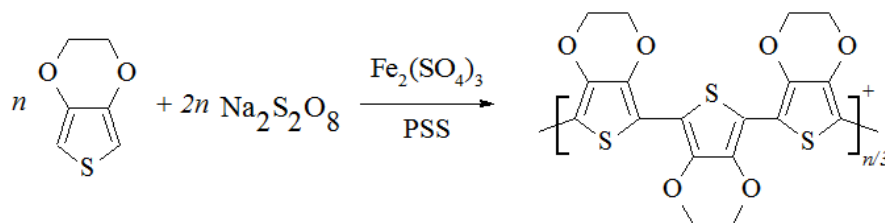
Transport elektrického náboje je rovněž ovlivněn morfologií polymerní vrstvy. Jednotlivé řetězce jsou k sobě poutány slabými vazebnými interakcemi, což obvykle omezuje pohyb nosičů náboje mezi řetězci. Díky aromatickým kruhům v mnoha molekulách se zde projevuje ještě π - π stacking mezi jednotlivými řetězci. Maximální pohyblivost je teoreticky dosaženo, když jsou řetězce správně orientovány a aromatické kruhy přesně nad sebou, případně vedle sebe. Toto uspořádání může být teoreticky vytvořeno přidáním alkylových řetězců na konce konjugovaného systému [5, 8, 9].

Bylo zjištěno, že ve většině případů vzniká při krystalizaci polymerů bez substituentů struktura, připomínající rybí kost (herringbone). V praxi je obtížné dosáhnout změnou struktury vyšších pohyblivostí nosičů náboje. Uspořádání, kdy jsou aromatické kruhy polymerů přesně srovnané, je velmi energeticky náročné a často zde vznikají poruchy [9].

Poruchy v krystalu polymeru mohou vznikat kvůli fluktuacím v lokálních hladinách energií HOMO a LUMO, nebo kvůli fluktuacím v síle intermolekulárních interakcí. První ze zmiňovaných poruch má za následek tvorbu konjugovaných segmentů polymeru s konečnou délkou. Druhá ze zmiňovaných poruch způsobuje tvorbu jednak segmentů s vyšší vodivostí, jednak slepých cest pro nosiče náboje. Nečistoty v polymerní vrstvě, pokud jejich energetická hladina HOMO, nebo LUMO spadá do energetického pásu mezi úrovněmi HOMO a LUMO polymeru, mohou tvořit elektronové pastě. Pokud je v materiálu dostatečná hustota nosičů náboje, dojde k zaplnění těchto pastí a pohyblivost zbytku nosičů se podstatně zvýší [9].

2.1.2. PEDOT:PSS

Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) je možné syntetizovat oxidační polymerací 3,4-ethylenedioxythiofenu (EDOT), jak ukazuje obrázek 2. Vzniká kladně nabitý polymer, a proto je nutné jej stabilizovat vhodným aniontem. K tomuto účelu se osvědčily sulfonové kyseliny. Za přítomnosti kyseliny p-toluensulfonové vzniká nezpracovatelný modrý prášek. Pokud je přítomen polymerní aniont, například PSS, vzniká ve vodě stabilní disperze. Distribuce částic v připravené směsi je obvykle 20 – 500 nm, pH směsi je 1 – 2. Při koncentracích vyšších než 5 % nastává agregace částic. Po vysušení vytvoří částice tenký vodivý film [10].

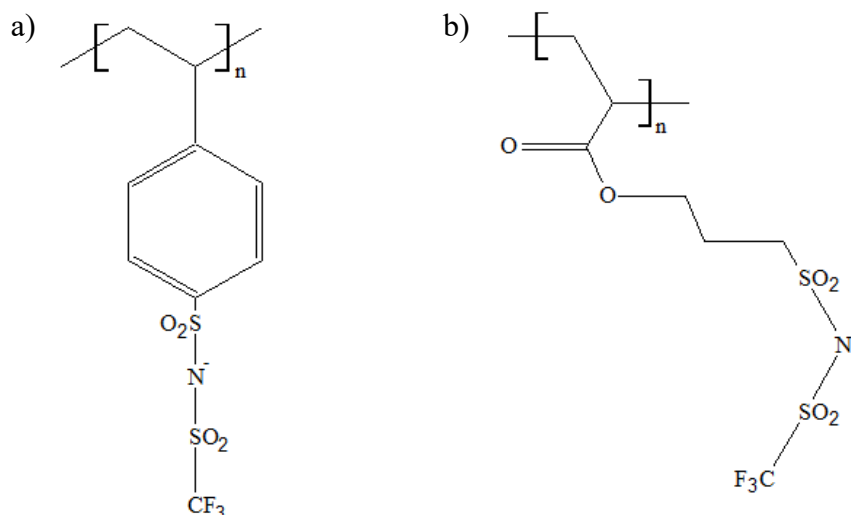


Obrázek 2 – schéma syntézy PEDOTu [10].

Samotný EDOT může být vytvořen Williamsonovou syntézou, nebo Mitsunobuho reakcí. Použití druhé jmenované reakce při postupu je efektivnější, vyžaduje méně kroků a navíc je zde možnost připravit chirální izomery [11].

Nevýhodou PSS je kyselost roztoku polymeru. Inal et. al. [12] se proto pokusili vyvinout alternativní polyanionty, jejichž použití by nezhorsilo vodivé vlastnosti PEDOTu. Ve svém experimentu nahradili sulfonovou skupinu (trifluormethylsulfonyl)sulfonylimidem (TFSI), navázaným na polystyrenovém, nebo polymethakrylátovém (PMMA) řetězci (viz obrázek 3). Všechny takto připravené materiály vykazovaly dobrou elektrickou vodivost a optické vlastnosti. Bylo zjištěno, že hodnot podobných PEDOTu:PSS vykazuje PEDOT dopovaný TFSI na polystyrenovém řetězci s molekulovou hmotností $M_n = 100$ kDa. Naproti tomu dopanty s PMMA řetězcem se neosvědčily. Dále zde byla zjištěna souvislost mezi botnáním polymeru a jeho funkcí v OECT. Bylo zjištěno, že i polymer s relativně nízkou pohyblivostí nosičů náboje může tvořit dobře fungující OECT, pokud dostatečně zbotná. Tento jev je zde vysvětlen tím, že přijetím vody do struktury polymeru roste pohyblivost iontů. Je možné říci, že PEDOT umožňuje přenos elektronových děr a dopant umožňuje přenos iontů.

Struktura polymerní vrstvy je tvořena rovnoběžnými řetězci PEDOTu a PSS, jak naznačuje obrázek 1 [13]. Po nanesení je polymer pokryt několik nm tlustou, PSS bohatou vrstvou. Polymer je tvořen zrna PEDOTu, obvykle s rozměrem 20 – 25 nm, oddělených lamelami PSS. Tato struktura způsobuje anizotropii vodivosti, neboť v podélném směru se zrna PEDOTu stýkají, zatímco v kolmém směru jsou odděleny lamelami PSS. Tento jev je ale omezen na náhodné oblasti o velikosti pod $1\ \mu\text{m}$ a v makroskopickém měřítku je vodivost homogenní [14]. Přidání dimethylsulfoxidu (DMSO) do roztoku před nanesením polymeru vyvolá zvětšení zrn o desítky nm a zvýšení vodivosti. Tento jev byl vysvětlen tím, že DMSO oslabuje elektrostatickou interakci PEDOTu a PSS, čímž umožňuje tvorbu větších zrn [15].



Obrázek 3 – Alternativní dopanty. a) TFSI na polystyrenovém řetězci, b) TFSI na polymethylmethakrylátovém řetězci [12].

PEDOT:PSS je distribuován v disperzních směsích, které jsou připravené pro řadu použití. Poprvé byl PEDOT:PSS použit jako antistatikum. Při zpracování polymerních vrstev, například polyethylenu, může na nevodivých materiálech docházet k tvorbě elektrostatických nábojů. Vzniklé elektrické pole přitahuje prach a může vést k poškození povrchu. PEDOT:PSS je v tenké vrstvě průhledný a neuvolňuje žádné látky do životního prostředí. V současnosti je takto používán ve fotografických filmech, při výrobě LCD a obalových materiálů [10].

Zajímavější jsou aplikace vysoce vodivého PEDOTu:PSS. Tento polymer může být použit jako elektroda v kondenzátoru. V rozpuštěném stavu může proniknout do porézní struktury kondenzátoru a po vysušení sloužit jako jedna z elektrod. Díky své průhlednosti může PEDOT:PSS sloužit jako materiál elektrod v dotykových obrazovkách. Další možné použití je jako materiál při výrobě organických svítivých diod (OLED), nebo solárních článků [10].

A konečně, PEDOT:PSS může zastávat funkci polovodivé vrstvy v různých typech tranzistorů. Kromě OECT to mohou být i organické tranzistory přesně řízené polem (OFET – organic field effect transistor).

2.1.3. Popis transportu náboje v organickém polovodiči

Elektrický proud, procházející polymerem, na který je zavedeno elektrické napětí, je popsán pomocí Ohmova zákona (1).

$$\mathbf{J} = q \cdot \mu \cdot p \cdot \mathbf{E} \left(\text{A} \cdot \text{m}^{-2} \right), \quad \sigma = q \cdot \mu \cdot p \left(\text{S} \cdot \text{m}^{-1} \right), \quad (1)$$

kde \mathbf{J} je hustota proudu, σ je měrná elektrická vodivost, p je koncentrace nosičů náboje (m^{-3}), μ je pohyblivost nosičů náboje ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), $q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ je elementární náboj a \mathbf{E} je intenzita elektrického pole ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$). Modelování přenosu náboje v polymeru se obvykle omezuje na určení teoretické pohyblivosti nosičů μ . Nejjednodušší, takzvaný Poole-Frenkelův model (vzorec 1) funguje dobře pro jednoduché výpočty, zahrnující teplotu a intenzitu elektrického pole. Shoduje se s experimentálními daty a teoretickými simulacemi při intenzitě nad $10^4 - 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, pod touto hranicí lze pohyblivost považovat za konstantní [5, 9].

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{\left(\frac{\Delta_E - \beta \cdot \sqrt{E}}{k_B \cdot T_{\text{ef}}} \right)} \left(\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \right), \quad \beta = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \varepsilon \varepsilon_0}}, \quad \frac{1}{T_{\text{ef}}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \left(\text{K}^{-1} \right) \quad (2)$$

Kde μ_0 je pohyblivost při nulové intenzitě elektrického pole, Δ_E je aktivační energie při nulové intenzitě elektrického pole (J), $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta, ε je relativní permitivita polymeru, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ je permitivita vakua, T je termodynamická teplota (K), a T_0 je korekce na odchylky od ideálního chování [5, 9].

Složitější modely transportu náboje počítají i s interakcemi částic, případně s počtem poruch ve struktuře polymerní vrstvy. Dobré výsledky dávají výpočty s Gaussovským rozložením poruch, kde pro konstantní teplotu popisují pohyblivost nosičů náboje vzorce 2 a 3.

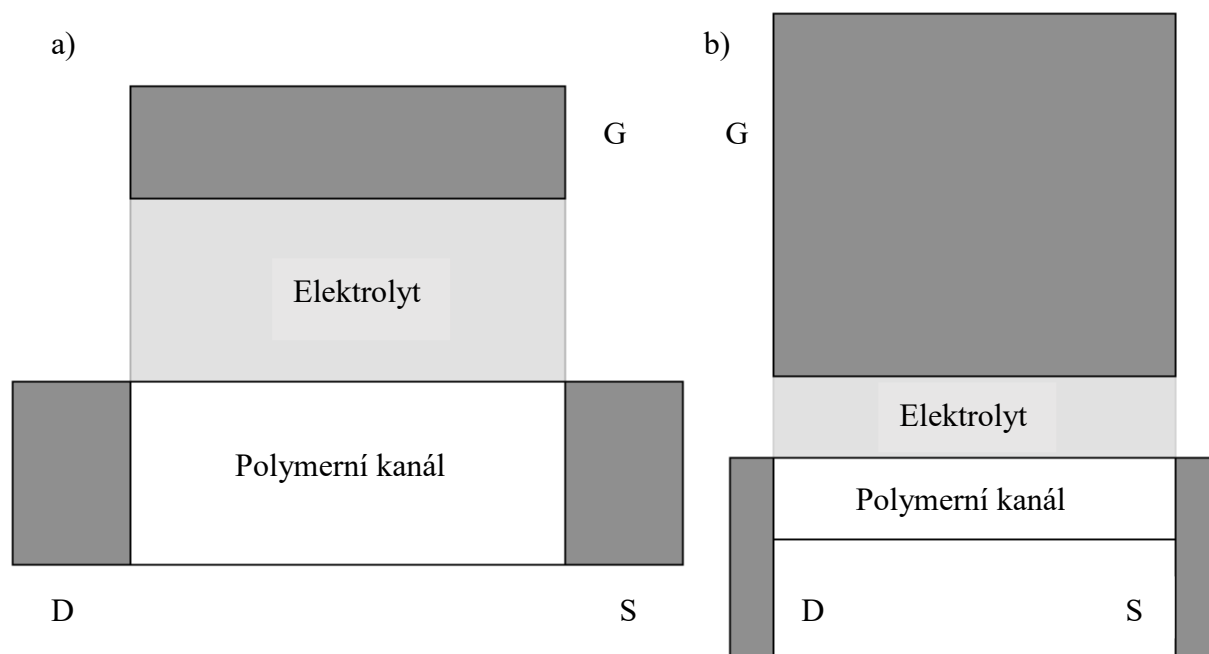
$$\text{pro } \Sigma < 1,5; \mu = \mu_0 \cdot \exp \left[\left(-\frac{3}{2} \tilde{\sigma} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[C \cdot (\tilde{\sigma}^2 - 2,25) \cdot \sqrt{E} \right], \quad \tilde{\sigma} = \frac{\sigma_0}{k \cdot T} \quad (3)$$

$$\text{pro } \Sigma \geq 1,5; \mu = \mu_0 \cdot \exp \left[\left(-\frac{3}{2} \tilde{\sigma} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[C \cdot (\tilde{\sigma}^2 - \Sigma^2) \cdot \sqrt{E} \right] \quad (4)$$

Kde směrodatná odchylka σ_0 reprezentuje fluktuace v lokálních hladinách energie, Σ reprezentuje fluktuace ve vazebné síle a C je korekce na odchylky od ideálního chování. Hlavní problém tohoto modelu vychází z faktu, že nelze předpokládat vždy Gaussovské rozložení energie ve struktuře polymeru [9].

2.2. Popis organického elektrochemického tranzistoru

Organický elektrochemický tranzistor (OECT) je zařízení složené ze tří elektrod, značených S (Source), D (Drain) a G (Gate), tenké vrstvy organického polovodiče a elektrolytu. Elektrody S a D jsou spojeny vrstvou polymeru a tvoří vodivý kanál, od něhož je el. G oddělena elektrolytem. El. G může být umístěna nad polymerním kanálem, nebo vedle kanálu v jedné rovině. Tato uspořádání ukazuje obrázek 4.



Obrázek 4 – Možné konfigurace OECT. a) boční řez svislé konfigurace, b) pohled shora na planární konfiguraci OECT [1, 7].

První zařízení v podobné konfiguraci vyvinuli White et. al. v roce 1984 s využitím polypyrrolu [16]. V posledních letech organické elektrochemické tranzistory získaly uplatnění díky svým příznivým vlastnostem – tyto tranzistory jsou variabilní a schopné pracovat ve vodném prostředí, jejich výroba je navíc snadná a poměrně levná [1]. Jsou schopné velkého zesílení signálu – se správnou konfigurací mohou překonat tradiční polovodičové tranzistory a jejich vlastnosti se nezmění ani po intenzivním mechanickém namáhání [17]. V současné době se OECT uplatňuje zejména ve vývoji biosenzorů, kde lze díky jejich vlastnostem dosáhnout fyziologického prostředí a následně zachytit i slabé změny v elektrolytu. Naopak zde nevádí nutnost pracovat při nízkém napětí, aby nedošlo k redoxním reakcím jak v polymeru, tak i ve snímaném biologickém materiálu.

2.2.1. Funkce organického elektrochemického tranzistoru

Je-li na jednu z elektrod, spojených polymerem, připojen zdroj elektrického napětí a druhá je uzemněna, prochází kanálem elektrický proud, který se řídí Ohmovým zákonem (1). Dle dohody je napětí přiváděno na elektrodu D [2]. V tomto stavu je chování tranzistorů ovlivněno pouze elektrickým odporem součástí kanálu a potřebou nosičů náboje překonat energetickou bariéru na rozhraní kanálu a kovové elektrody. Zmíněná energetická bariéra může být překonána pomocí tepelné excitace nebo tunelového jevu, každopádně se ale podílí na celkovém odporu zařízení. S rostoucí délkou kanálu ovšem význam tohoto odporu oproti vnitřnímu odporu kanálu klesá [18].

Ve chvíli, kdy je na el. G zavedeno napětí, dochází k pohybu iontů v elektrolytu, z nichž některé proniknou do struktury polymeru. Kationty s nízkou pohyblivostí zde nahrazují pohyblivé díry, přičemž nábojová rovnováha zůstává zachována, ale koncentrace děr a s ní i vodivost prudce klesá. Koncentrace děr je definována vztahem (5).

$$p = p_0 \cdot \left(1 - \frac{Q}{q \cdot p_0 \cdot v}\right), \quad (5)$$

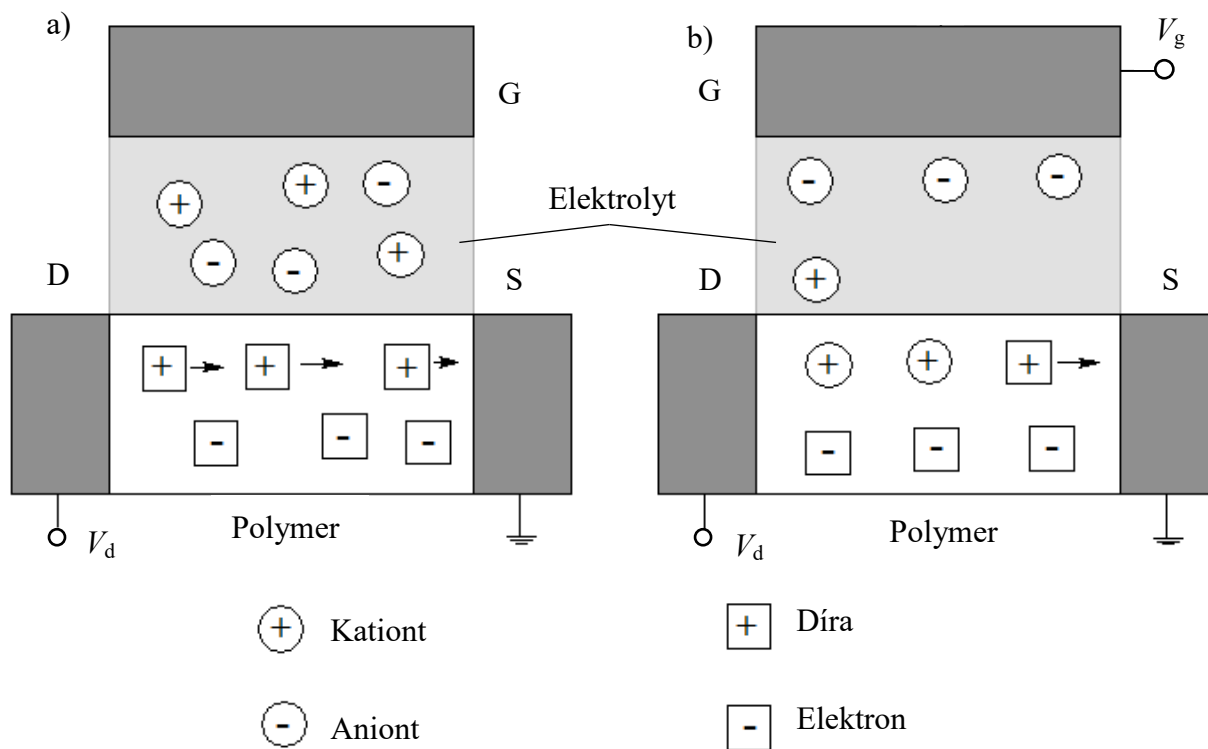
kde p_0 je počáteční koncentrace nosičů náboje (m^{-3}), Q je celkový náboj kationtů proniklých do polymerní vrstvy (C) a v je objem vrstvy (m^3). Následkem poklesu koncentrace nosičů náboje se snižuje vodivost polymeru a tedy i výstupní proud. Pomocí tohoto mechanismu je možné převádět změny v elektrolytu na elektrický signál. Dopování polymerní vrstvy ilustruje obrázek 5 [2].

Pro zjednodušení výpočtů je zde předpokládána homogenní hustota náboje, což je při aplikaci polymeru v tenké vrstvě dosažitelné. Dále je při analytických výpočtech pohyblivost nosičů náboje považována za konstantu. Zohlednění závislosti pohyblivosti na intenzitě elektrického pole již vyžaduje využití numerických metod [2].

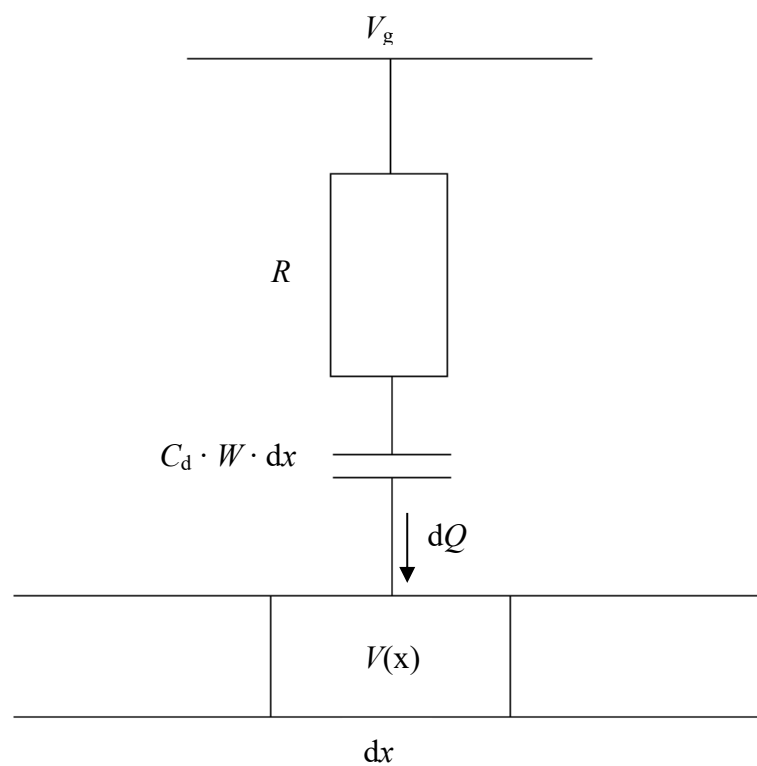
Děje v elektrolytu lze zjednodušeně popsat obvodem, kde je sériově spojen odpor, reprezentující vodivost a iontovou sílu elektrolytu a kondenzátor, reprezentující polarizaci a pokles napětí na rozhraních s elektrolytem. Tento obvod je napojen na element délky polymerního kanálu dx (viz obrázek 6). Elektrický náboj předaný v místě x je určen vztahem (6).

$$dQ(x) = C_d \cdot W \cdot dx \cdot (V_g - V(x)), \quad (6)$$

kde C_d je kapacita vztažená na plochu ($\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$), W je šířka organické vrstvy (m), $V(x)$ je elektrický potenciál v místě x (V). Tak jako dříve se zde předpokládá rovnoměrné rozložení náboje a změny potenciálu pouze v jednom směru.



Obrázek 5 – proces dopování polymerní vrstvy. a) Situace bez napětí na G, b) po připojení napětí na G [2].



Obrázek 6 – elektrický obvod popisující situaci v elektrolytu [2].

Pokud na el. G neprobíhá chemická reakce, je proudové pole v rovnovážném stavu popsáno modifikací Ohmova zákona (7).

$$\mathbf{J} = q \cdot \mu \cdot p_0 \cdot \left(1 - \frac{V_g - V(x)}{V_p}\right) \cdot \frac{dV(x)}{dx} (\text{A} \cdot \text{m}^{-2}), \quad V_p = \frac{q \cdot p_0 \cdot H}{C_d} (\text{V}), \quad (7)$$

kde V_p je závěrné napětí, při němž dojde k poklesu procházejícího proudu k nule. H je tloušťka kanálu (m). V závislosti na napětí na jednotlivých elektrodách se hodnota proudu I_r mění podle vzorců (8) a (9).

$$\text{pro } V_d < V_g; \quad I_r = G \cdot \left[1 - \frac{V_g - \frac{1}{2}V_d}{V_p}\right] \cdot V_d (\text{A}), \quad G = q \cdot \mu \cdot p_0 \cdot W \cdot \frac{T}{L} (\text{S}), \quad (8)$$

$$\text{pro } V_g < V_d; \quad I_r = G \cdot \left[V_d - \frac{V_g^2}{2 \cdot V_p}\right] (\text{A}), \quad (9)$$

kde G je vodivost polymeru a L je délka kanálu (m). Změny proudu v závislosti na čase závisí také na relaxačním čase elektronů (τ_e) a iontů (τ_i), viz vzorec (10).

$$I = I_r(V_g) + \Delta I_r \left(1 - f \cdot \frac{\tau_e}{\tau_i}\right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_e}} (\text{A}), \quad \Delta I_r = I_r(V_g = 0) - I_r(V_g) \quad (10)$$

Kde f je konstanta, nabývající hodnot od 0 pro $V_d > V_g$ do 0,5 pro $V_g > V_d$. Jedná se o korekci na neideální průběh driftu iontů do polymeru, t je čas (s) [2]. Pokud na el. G probíhá reakce, jedná se tedy o takzvaný Faradaický režim, je pokles napětí na rozhraní elektrolyt-G částečně vykompenzován potenciálem redoxní reakce, který lze zjistit pomocí Nernstovy rovnice (11). Cicoira et. al. [19] zjistili závislost potenciálu elektrolytu V_s na koncentraci analytu a rozměrech zařízení (12).

$$V = V^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (11)$$

$$V_s = \frac{V_g}{1 + \gamma} + \frac{k \cdot T}{n \cdot e} \cdot \ln[C] + K, \quad \gamma = \frac{A_{\text{ch}}}{A_g} \quad (12)$$

Kde V^0 je standardní potenciál, n je počet přenesených elektronů, c je koncentrace, γ je poměr plochy kanálu a plochy el. G, A_{ch} je plocha kanálu, A_g je plocha el. G (m^2), $[C]$ je rovnovážná koncentrace analytu a K je konstanta, zahrnující formální potenciál a koncentraci protonů a kyslíku [19]. Vlastnosti tranzistorů jsou často vyjadřovány pomocí modulace proudu ΔI a napětí ΔV . Velice významnou veličinou je také transkonduktance g_m , která vyjadřuje velikost změny výstupního proudu v závislosti na vstupním napětí na el. G (12). V oblasti měřicí techniky se tedy jedná v podstatě o citlivost přístroje [1, 17].

$$g_m = \frac{\Delta I_d}{\Delta V_g} (\text{S}), \quad \Delta I_d = I_{d2} - I_{d1} (\text{A}), \quad \Delta V_g = V_{g2} - V_{g1} (\text{V}) \quad (13)$$

Byla provedena řada experimentů, týkajících se optimalizace geometrie OECT [17, 19, 20, 21]. Khodagoly et. al. [20] prokázali závislost transkonduktance na rozměrech polymerní vrstvy kanálu, což koresponduje s matematickým modelem, který vypracovali Bernards a Malliaras [2, 8]. Další krok v optimalizaci OECT představili Rivnay et. al. experimentem, kde podařilo vytvořit tranzistor s maximem transkonduktance při nulovém napětí na el. G. Jedná se o významný pokrok – bez nutnosti přivádět na el. G předpětí se výrazně zjednodušuje aplikace více tranzistorů zároveň, celé zařízení je možné ještě více zmenšit a snižuje se energetická náročnost jeho používání.

Cicoira et. al. [19] zkoumali vliv velikosti elektrody G na funkci tranzistoru. Bylo zjištěno, že pokud je plocha el. G výrazně menší, než plocha kanálu, k největšímu úbytku napětí V_g dojde na rozhraní G-elektrolyt. Za nepřítomnosti analytu v roztoku je tedy transkonduktance nízká. Pokud je však přidán analyt a začne probíhat elektrochemická reakce, potenciál elektrolytu vzroste podle vzorce (9) a dochází k větším změnám proudu. Zmenšením elektrody G tedy lze za určitých podmínek zvýšit citlivost senzoru.

Vlastnosti OECT jsou dále ovlivňovány interakcemi elektrolytu s polymerní vrstvou. Dochází zde k botnání polymeru kvůli hydrofilnímu charakteru PSS, navíc elektrolyt polymerní vrstvou proniká postupně. D'Angelo et. al. [21] provedli experiment, kde rozhraní polymer-elektrolyt bylo omezeno jen na část polymerní vrstvy. Bylo zjištěno, že při umístění tohoto rozhraní blízko elektrody D (pod napětím) výstupní proud vykazoval neobvykle vysoká maxima se strmým růstem a poté poklesem proudu. Naopak umístění elektrolytu blíže elektrodě S podobné chování nepřináší. Tento jev byl zdůvodněn vznikem kanálků ve struktuře polymeru, které umožňují transport iontů k elektrodě.

2.2.2. Nejčastěji používané materiály

Použití polymeru v kanálu OECT je podmíněno jednak schopností přenášet elektrický proud, jednak propustností pro ionty přicházející z elektrolytu [6]. Nejčastěji používaným materiálem je PEDOT:PSS, použitelný v iontových senzorech a biologických senzorech (detekce glukózy, analýza buněk, DNA a antigenů). Další použitelné polymery jsou polypyrrol (detekce NADH), polyanilin (detekce vlhkosti, iontů a metabolitů), poly(3-alkylthiofen) a polykarbazol [7].

Elektrody S a D mohou být tvořeny dostatečně vodivým kovem (nejčastěji zlato nebo stříbro). El. G může rovněž být kovová, pokud je ve zvolené aplikaci senzoru důležitá reakce probíhající na elektrodě, často je použita argentochloridová elektroda. Elektrody mohou být tvořeny i z použitého vodivého polymeru. V tomto případě jsou vlastnosti elektrody G podobné kovové elektrodě [20]. Jako substrát pro nanesení jednotlivých částí tranzistoru může sloužit dostupný a nevodivý materiál, například polyethylentereftalát (PET), musí ovšem být zabezpečena dostatečná adheze. Jako elektrolyt je běžně používán fosfátový pufr (PBS – Phosphate Buffered Saline) [7, 20, 23].

2.2.3. Současné aplikace organických elektrochemických tranzistorů

Velice perspektivní je v současné době možnost výroby OECT inkoustovým tiskem. Tato technika je rychlá a relativně levná. Navíc umožňuje velmi precizně řídit depozici polymeru a tvořit tak velmi tenké vrstvy. Při tloušťce vrstvy 10 – 50 nm je PEDOT:PSS téměř průhledný, což umožňuje výrobu transparentní elektroniky [23]. Ersman et. al. [24] tištěné tranzistory dále vylepšili použitím uhlíkové pasty, nanášené sítotiskem, na výrobu elektrod S a D. Touto změnou se doba potřebná k reakci tranzistoru na změnu napětí snížila přibližně na třetinu. Autoři tento jev vysvětlili tím, že u polymerních elektrod dochází k propagaci elektrolytu dovnitř elektrody a tím k neutralizaci dopantu PSS.

Romeo et. al. [25] použili OECT k detekci nanočástic, pokrytých kyselinou polyakrylovou. Mechanismus detekce zde byl vysvětlen tím, že kyselina polyakrylová na povrchu částic nese záporný náboj, který elektrostaticky přitahuje kationty v roztoku. Následkem této interakce je sníženo množství kationtů schopných proniknout do polymerní vrstvy, odezva senzoru je tedy oproti čistému elektrolytu slabší a je možné stanovit i koncentraci nanočástic v roztoku. Zároveň zde došlo k elektrostatické interakci mezi polymerní vrstvou a kyselinou polyakrylovou, což vedlo k tvorbě dendrimerů na povrchu kanálu.

Jianjun Liao et. al. [26] ukázali použitelnost OECT v mořské vodě při detekci mořských řas rozsivek, které jsou častou příčinou zanášení vodních konstrukcí a trupů lodí. Použitý tranzistor (PEDOT:PSS, zlatá elektroda G, S a D složené ze slitiny Cr/Au) byl v mořské vodě stabilní po dobu šesti dnů. Po přidání roztoku s buňkami do elektrolytu OECT a sedimentaci buněk došlo k jejich elektrostatické interakci s polymerní vrstvou. Detekce zde byla založena na změnách potenciálu na rozhraní polymer-elektrolyt. Výsledky měření mohou být mírně zkresleny nečistotami v mořské vodě. Dále bylo zjištěno, že PEDOT:PSS je velmi dobrý substrát pro kultivaci rozsivek.

Tarabella et. al. [27] provedli experiment, ve kterém zavedli do elektrolytu OECT kulturu prvoka vápenatky mnohohlavé. V tomto experimentu byla pozorována hystereze – změna napětí V_g , potřebná pro desorpci iontů z polymerní vrstvy a obnovení průchodu proudu byla větší, než změna napětí potřebná pro saturaci polymerní vrstvy a snížení velikosti procházejícího proudu na minimum. Tento jev je zde vysvětlen snadnější difuzí kationtů přes buněčnou membránu do polymerní vrstvy, než zpět do vnitrobuněčného prostoru. Dále autoři ukázali, že modulace proudu OECT záleží především na obsahu iontů uvnitř buňky.

Yao et. al. [28] představili soustavu tranzistorů, kterou lze použít k monitorování iontového transportu přes buněčné membrány. V rámci tohoto experimentu byla vytvořena soustava 32 tranzistorů, které byly pokryty lidskými epiteliálními buňkami. Chloridové ionty prochází buněčnou membránou do elektrolytu, pryč od kanálu OECT, a sodné ionty jsou k nim elektrostaticky přitahovány. Tento mechanismus má za následek změny koncentrace iontů na rozhraní polymer-elektrolyt a tedy změny elektrického potenciálu, který působí na polymerní vrstvu. Tranzistor byl stabilní po dobu jednoho týdne a vykazoval rychlost odezvy v řádu 100 μ s. V této aplikaci by OECT v budoucnosti mohl sloužit při testování vlivu cizích látek a léků na transport iontů v buňkách.

2.3. COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics je výpočetní software, zaměřený na simulace fyzikálních a fyzikálně-chemických problémů. Výpočty jsou zde prováděny numerickým řešením parciálních diferenciálních rovnic [29]. Velmi často je například použita Poissonova rovnice (14).

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = f(x, y, z) \quad (14)$$

Kde φ je potenciál, x , y a z jsou souřadnice.

Výpočty jsou nejčastěji prováděny metodou konečných prvků, COMSOL ale umožňuje i jiné metody, například metodu konečných objemů nebo metodu hraničních prvků [29]. Výpočet zahrnuje rozdělení modelu na síť diskretních prvků, pro které jsou řešeny požadované rovnice. Použité parciální diferenciální rovnice mohou být přežaty z databáze COMSOLu, nebo vloženy uživatelem a reprezentují vzájemné spojení multifyziky, tedy kombinaci několika odvětví fyziky. Výsledkem tohoto procesu je soustava parciálních diferenciálních rovnic, která je poté řešena vhodnou metodou [30, 31].

COMSOL dále pracuje na bázi takzvaným modulů, tedy databázemi rovnic a konstant používaných v určitých odvětvích fyziky. Například v modulu elektrického proudu lze kromě Laplaceovy rovnice pro výpočet potenciálu najít i předem definované Maxwellovy zákony a Ohmův zákon. Tyto moduly lze mezi sebou libovolně kombinovat, takže odpadají problémy s tvorbou vlastních diferenciálních rovnic [29]. V uživatelském rozhraní ale není vždy jasné, které rovnice jsou právě používány, takže tvorba s pomocí více modulů může být poněkud krkolomná. Pro uživatele je ovšem možné vytvořit vlastní fyzikální modul, přesně vyhovující jeho potřebám.

Po dokončení výpočtu umožňuje COMSOL vykreslení získaných dat do grafu, další práci se získanými daty, například integraci, zprůměrování, nebo jejich využití v dalším fyzikálním modulu. Všechny výstupy, tedy tabulky, grafy a vykreslené modely fyzikálních polí je možné exportovat jako obrázek nebo jako textový soubor, případně rovnou do MS Excel [29].

2.4. Fyzikální popis OECT

Elektrické pole uvnitř tranzistoru lze popsat Poissonovou rovnicí tvaru (15).

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{\rho_v}{\varepsilon} \quad (15)$$

Kde ρ_v je hustota náboje (C m^{-3}) a ε je permitivita prostředí. Děje v elektrolytu popisuje Nernst-Planckova rovnice (16) pro jednotlivé ionty, která je s Poissonovou rovnicí spojena výrazem pro hustotu náboje (17).

$$N_i = c_i \cdot \mu_i \cdot E + D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \cdot \mathbf{i} + \frac{\partial c_i}{\partial y} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial c_i}{\partial z} \cdot \mathbf{k} \right) (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}), \quad \mu_i = \frac{D_i}{R \cdot T} \quad (16)$$

$$\rho_v = F \cdot \sum z_i \cdot c_i \quad (17)$$

Kde N_i je tok iontů, c_i je koncentrace (mol m^{-3}), D_i je difúzní koeficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ je molární plynová konstanta, $F = 96485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ je Faradayova konstanta a z_i je nábojové číslo iontu [32, 3]. Pro úplný popis OECT je dále třeba popsat transportní děj na rozhraní polymer-elektrolyt, kde dochází ke vzniku elektrické dvojvrstvy, jejíž kapacita C_d výrazně ovlivňuje přenos iontů do polymerní vrstvy (viz rovnice 7). K tomuto účelu slouží Butler-Volmerova rovnice (18) [4].

$$J = n F \left(k_{\text{red}} c_{\text{red}} e^{\frac{\alpha F V}{R T}} - k_{\text{ox}} c_{\text{ox}} e^{\frac{-\beta F V}{R T}} \right) \quad (18)$$

Kde V je potenciál na elektrodě, k_{ox} a k_{red} jsou rychlostní konstanty přenosu iontů (m s^{-1}), c_{ox} a c_{red} jsou koncentrace oxidované a redukované formy rozpuštěné látky, α a β jsou anodický a katodický přenosový koeficient. Pro případ přenosu iontů do vnitřní části elektrod jsou Butler-Volmerova a Nernst-Planckova rovnice spojeny podle vzorce (19) [3].

$$D_i \nabla c_i + \mu_i z_i F c_i \nabla V = k_{\text{ox}} c_{\text{ox}} e^{\frac{-\beta F \Delta V}{R T}} - k_{\text{red}} c_{\text{red}} e^{\frac{\alpha F \Delta V}{R T}}, \quad \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \mathbf{k} \right) \quad (19)$$

Kde z je nábojové číslo iontu a ΔV je pokles potenciálu v elektrické dvojvrstvě [V]. Výstupem vzorce (18) je tok iontů přes rozhraní polymer-elektrolyt. Po ustálení elektrodového děje lze prošlý náboj získat pomocí vzorce (20).

$$Q = N \cdot A \cdot F \cdot t \quad (20)$$

Kde A je plocha elektrody (m^2). Prošlý náboj lze poté využít pro ovlivnění koncentrace nosičů náboje podle vzorce (5). Nevýhodami tohoto postupu jsou nedostupnost konstanty k_{ox} pro PEDOT:PSS a náročnost na výpočetní výkon.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Modelování OECT

Z důvodu nedostatečné výpočetní kapacity nemohla být provedena simulace děje v elektrolytu a pro určení změn koncentrace nosičů náboje byl použit vzorec (21) [2].

$$p = p_0 \cdot \left(1 - \frac{V_g - V(x)}{V_p} \right) \quad (21)$$

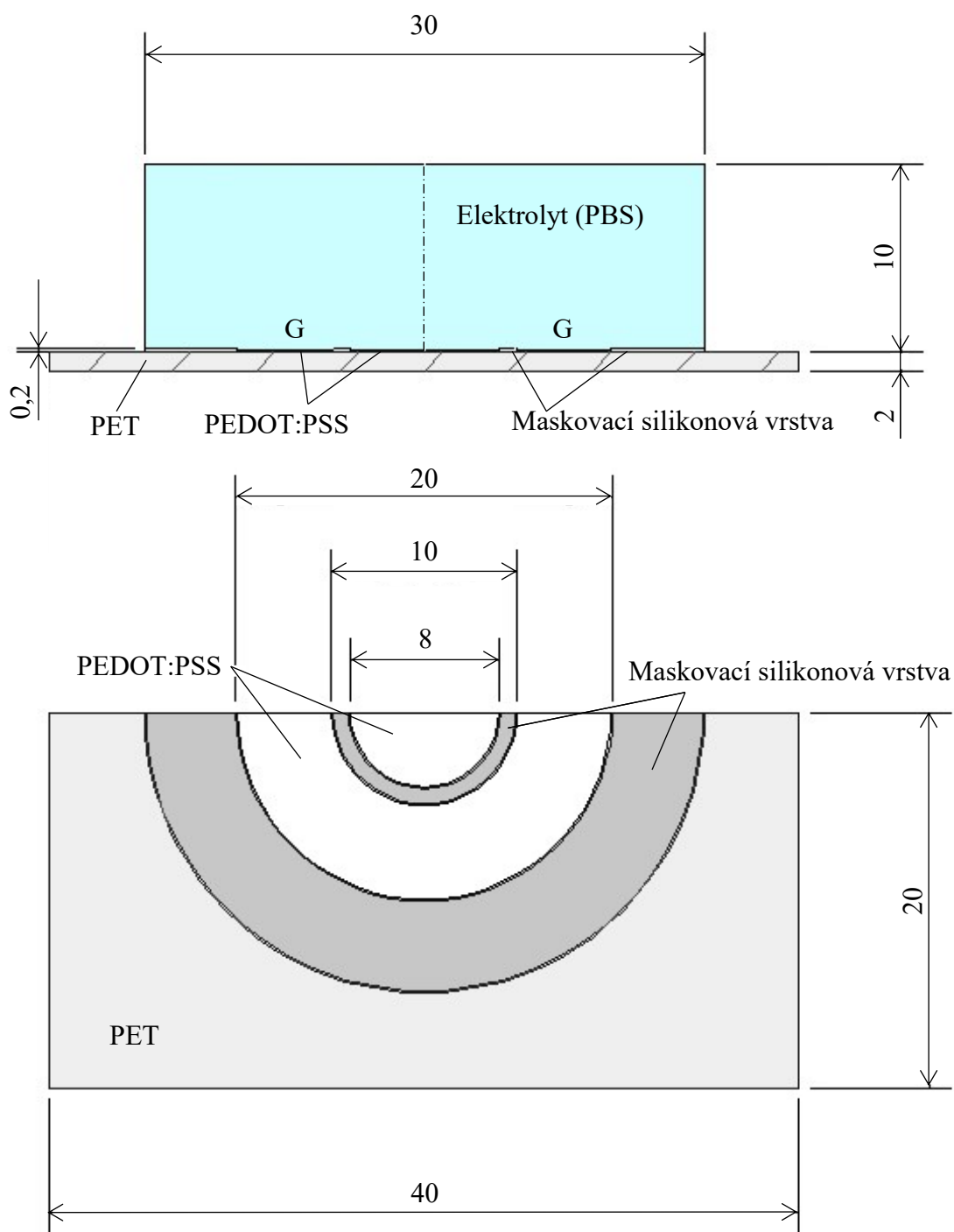
Děje v elektrolytu a na rozhraní s polymerní vrstvou zde tedy byly aproximovány kapacitou elektrické dvojvrstvy C_d , a hustota náboje podle vzorce (16) se bez změn koncentrace elektrolytu stává konstantou. Bez simulace dějů v elektrolytu byl model omezen pouze na popis elektrického pole a změn vodivosti PEDOTu:PSS. Elektrické pole je dostatečně popsáno Poissonovou rovnicí, která je navíc značně zjednodušena konstantní hodnotou hustoty náboje. Jako hodnota V_p bylo zadáno 1,1 V.

Nejprve byl vytvořen model celé geometrie OECT pro výpočet celkového rozložení potenciálu. Celý tranzistor leží na vrstvě PET, použité jako substrát. Na rozdíl od dříve zkoumaných uspořádání OECT (viz obrázek 4) byl zde použit systém rotačně symetrických vrstev PEDOTu:PSS v jedné rovině, které byly odděleny vrstvou silikonu. Stříbrné elektrody S a D ležely blízko středu celého systému pod vrstvou polymeru a jako el. G sloužil oddělený prstenec PEDOTu:PSS. Elektrolyt (PBS) vyplňoval prostor nad elektrodami. Uspořádání modelu ukazuje obrázek 7, rozměry udává tabulka 1. Reálná tloušťka polymerní vrstvy je v řádu stovek nm, z důvodu vysoké náročnosti vykreslování takové vrstvy však musel být rozměr zvětšen.

Z důvodu ušetření výpočetní kapacity byla využita zrcadlová symetrie systému, která umožňuje provádět výpočty pouze v polovině modelu a celkový výsledek získat vhodným zrcadlením získaného řešení.

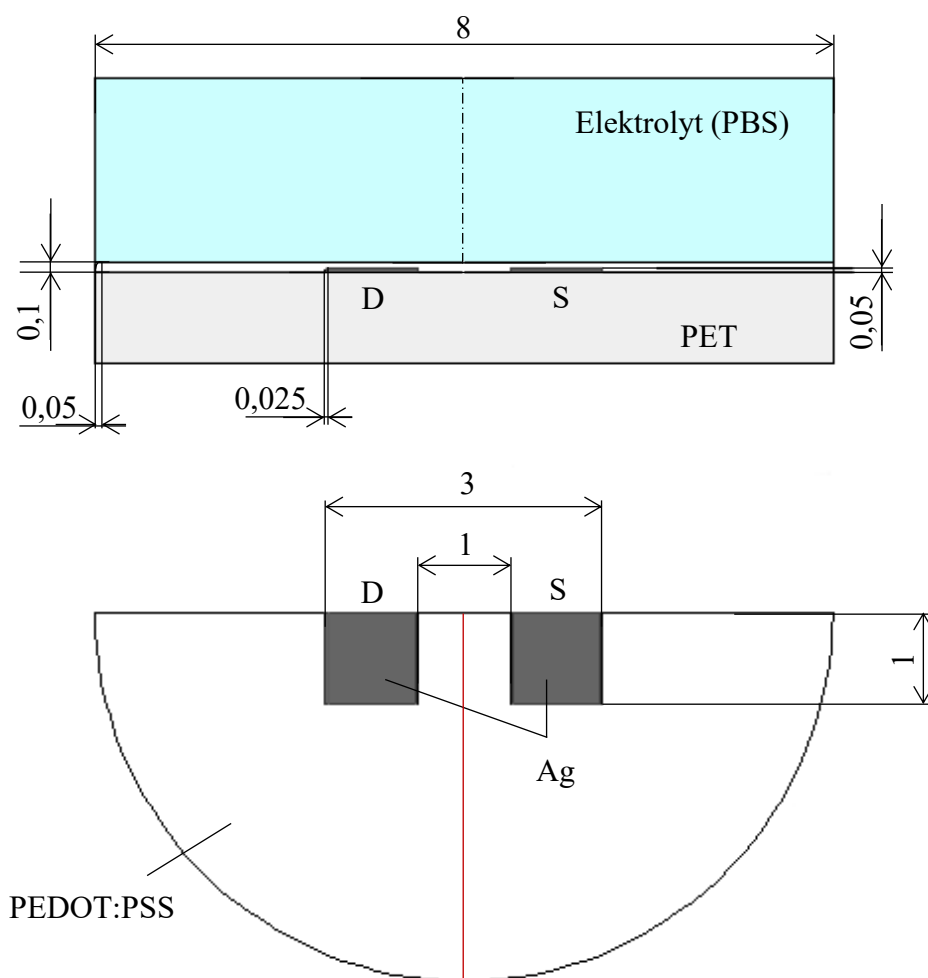
Poissonova rovnice byla řešena zvlášť v systému elektrod a zvlášť v elektrolytu. Toto opatření bylo nutné z důvodu velkých rozdílů permitivity a vodivosti elektrolytu a materiálu elektrod. Správné řešení bylo zajištěno použitím vypočítaného potenciálu na rozhraní polymer-elektrolyt jako vstupního údaje pro určení potenciálu v elektrolytu. V této fázi byly také zadány potřebné konstanty a počáteční podmínky: na el. S bylo nastaveno uzemnění, na el. D a G potenciály V_d a V_g . Potenciál V_g měl hodnotu 0,01 V. Přehled použitých údajů ukazuje tabulka 2.

V dalším kroku byl vytvořen model samotné polymerní vrstvy s elektrodami S a D, aby bylo možno namodelovat elektrické pole v polymerním kanálu detailněji. K modelu byla přidána ještě vrstvička elektrolytu, kde působí předtím vypočítané elektrické pole. Jako počáteční podmínky tohoto modelu byly nastaveny výstupy předchozích výpočtů na příslušných rozhraních, aby vypočítané elektrické pole odpovídalo celkovému výsledku. Pomocí těchto okrajových podmínek bylo určeno rozložení potenciálu a intenzita elektrického pole v polymeru. V dalším kroku byly zavedeny změny koncentrace nosičů náboje podle vzorce (21). V každém místě polymerní vrstvy byla podle lokálního potenciálu stanovena příslušná koncentrace nosičů náboje. Následně byla vodivost polymerní vrstvy v programu COMSOL definována podle vzorce (1). Podle této vodivosti byla znovu vypočítána proudová hustota s využitím předtím zjištěných údajů o elektrostatickém poli.



Obrázek 7 – Schéma modelu v řezu středem soustavy a pohled shora na vrstvu PEDOTu:PSS a maskovacího silikonu (všechny rozměry jsou v mm).

Uspořádání zjednodušeného modelu ukazuje obrázek 8. Červená čára na obr. 8 ukazuje řez, použitý pro zjištění velikosti proudové hustoty uprostřed polymerního kanálu. Během modelování bylo nejprve vypočítáno rozložení potenciálu ve vrstvách PEDOT:PSS, následně rozložení potenciálu v elektrolytu celkového modelu. Získané údaje byly použity pro namodelování změn proudového pole následkem změn koncentrace nosičů náboje v modelu polymerní vrstvy.



Obrázek 8 – Detailní schéma polymerní vrstvy s elektrodami S a D v řezu a pohled shora na polymerní kanál z vrchu (všechny rozměry jsou v mm).

Tabulka 1 – Shrnutí rozměrů, použitých pro modelování

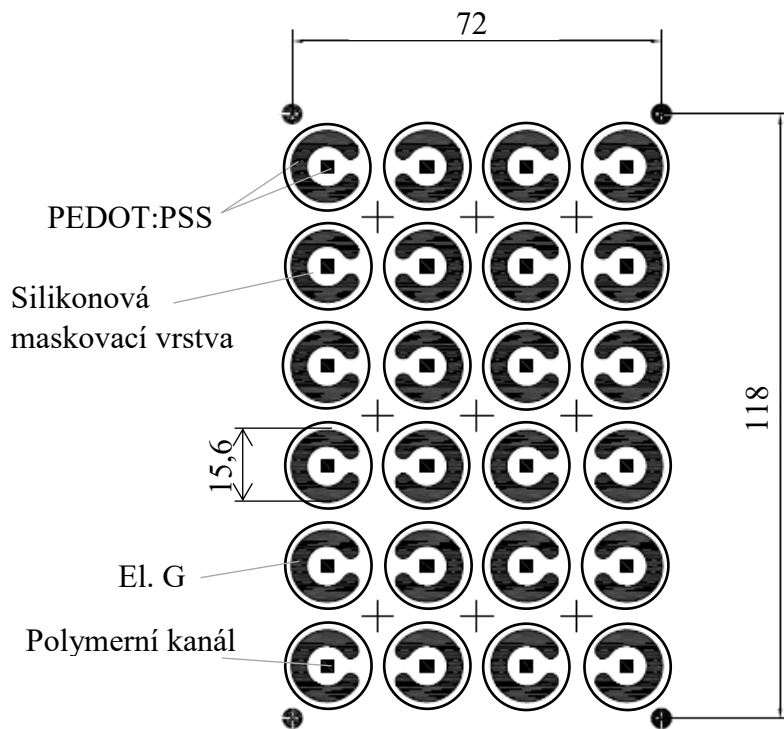
Rozměr	Velikost (mm)	Popis
d_1	8	Průměr vnitřní vrstvy PEDOTu:PSS
d_2	10	Průměr mezery mezi vrstvami
d_3	20	Průměr vnější vrstvy PEDOTu:PSS (el. G)
d_4	30	Celkový průměr soustavy
H	0,1	Tloušťka vrstvy PEDOTu:PSS
R_f	0,05	Poloměr zakřivení hran PEDOTu:PSS
H_s	0,2	Tloušťka maskovací vrstvy
H_e	0,05	Tloušťka elektrod S a D
R_e	0,025	Poloměr zakřivení hran el. S a D
H_{el}	10	Tloušťka vrstvy elektrolytu

Tabulka 2 – Konstanty, použité v modelu

Konstanty pro popis el. pole			
V PEDOTu:PSS		V ostatních materiálech	
μ_0	$9,77 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [33]	ε_r (Ag)	$-12,037$ [37]
p_0	$7,4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ [34]	σ (Ag)	$61 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$
ε_r	2,2 [34]	ε_r (silikon)	3 [38]
σ	150 S cm^{-1} [35]	ε_r (PBS)	78,3 [39]
C_d	$0,1 \text{ F m}^{-2}$ [36]	σ (PBS)	$0,0155 \text{ S m}^{-1}$ [40]
Použité hodnoty koncentrace iontů v PBS (mmol dm^{-3}) [41]			
c (Na^+)		1424	
c (K^+)		118	
c (Cl^-)		1388	
c (H_2PO_4^-)		100	
c (HPO_4^{2-})		27	

Obrázek 9 ukazuje reálný protějšek modelovaného OECT. Oproti reálné soustavě je el. G v modelu uzavřený kruh a vrstva polymeru uprostřed OECT má čtvercový tvar. Dále má elektroda G v modelu větší průměr. Vrstva elektrolytu v reálném OECT má tloušťku 17 mm, oproti 10 mm tlusté vrstvě v modelu.

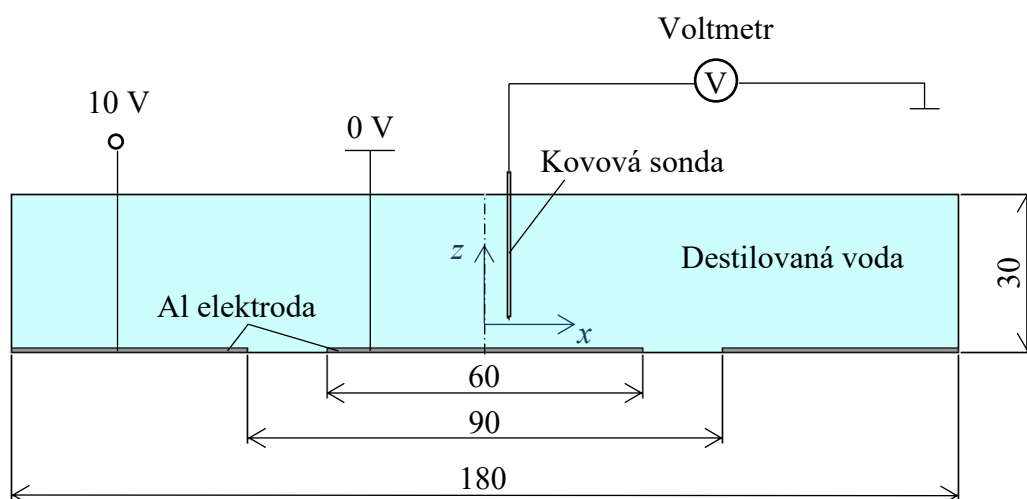
Dále je nutné si uvědomit, že vytvořený virtuální model je idealizovaný – při reálné přípravě OECT není možné zajistit přesné zakřivení hran polymerní vrstvy, nebo maskovací vrstvy. Výpočty se zohledněním nepřesností při nanášení jednotlivých vrstev by byly příliš náročné.



Obrázek 9 – Pohled na soustavu 24 OECT s navrženou rotačně symetrickou geometrií (rozměry v mm) [42].

3.2 Kontrolní mapování potenciálového pole

Kontrolní mapování potenciálového pole bylo provedeno za účelem přibližného ověření výsledků rozložení elektrického potenciálu získaných výpočtem. Pokus byl proveden na rotačně symetrické soustavě hliníkových elektrod v Petriho misce naplněné destilovanou vodou. Potenciál byl měřen kovovou sondou v destilované vodě, napojenou na voltmetr. Na stole s kalibrovanými posuvy byl změřen potenciál na středové ose soustavy s pravidelným krokem 2 mm ve vodorovném směru, a průměrně 2 mm ve svislém směru. Potenciál byl proměřen pouze na polovině středové osy, rozložení potenciálu ve zbytku soustavy bylo považováno za rotačně symetrické. Vnitřní elektroda byla uzemněna, a na vnější elektrodu bylo zavedeno napětí 10 V. Uspořádání experimentu ukazuje obrázek 10, rozměry připravených elektrod shrnuje tabulka 3. Osa z na obrázku 10 představuje axiální (svislý) směr pohybu a osa x představuje radiální (vodorovný) směr.

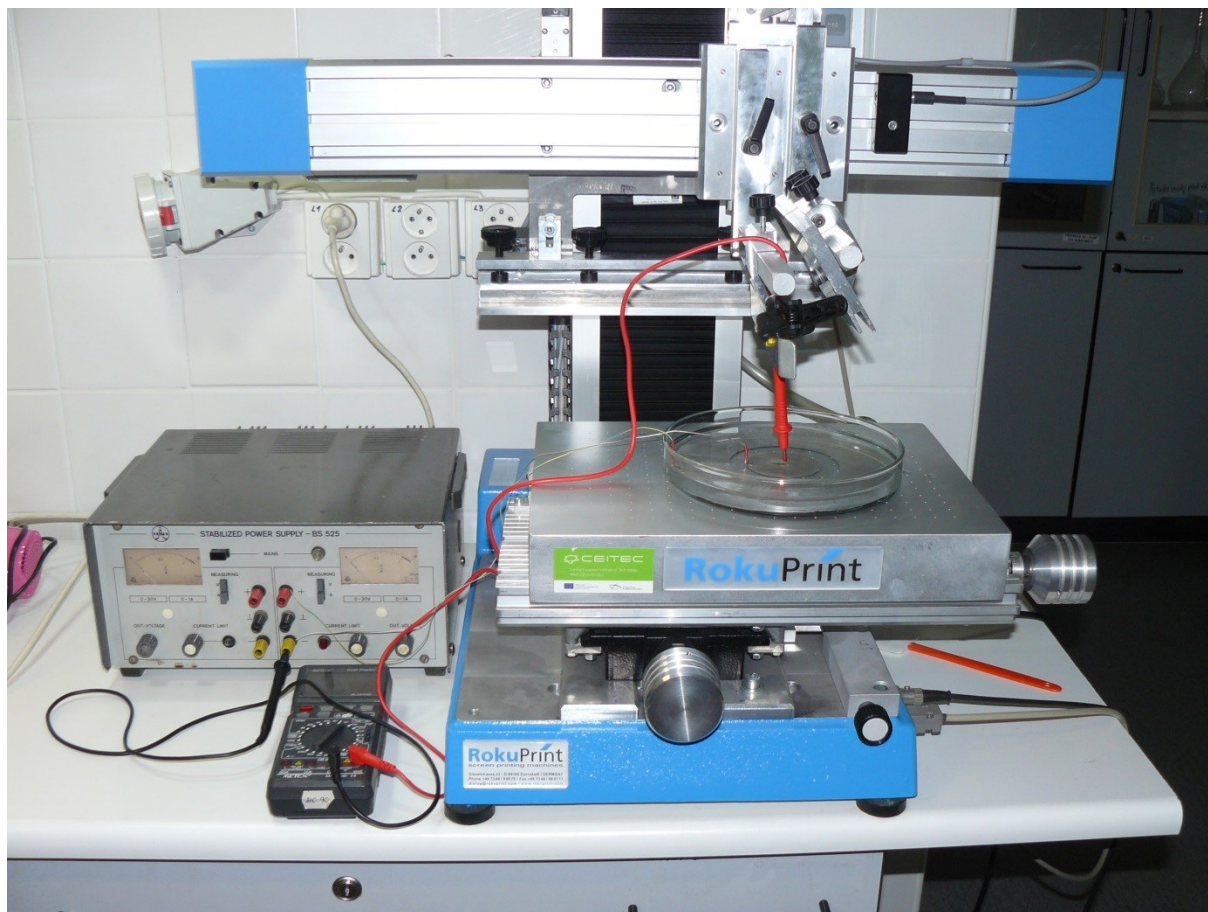


Obrázek 10 – Schéma provedeného experimentu. Pohled v řezu středem na soustavu elektrod (všechny rozměry jsou v mm).

Tabulka 3 – Přehled rozměrů elektrod

Rozměr	Velikost (mm)	Popis
d_1	60	Průměr vnitřní elektrody
d_2	90	Průměr mezery mezi elektrodami
d_3	180	Průměr vnější elektrody
H_{el}	30	Tloušťka vrstvy elektrolytu

Obrázek 11 ukazuje fotografii uspořádání experimentu. Na stole s posuvy je umístěna Petriho miska s elektrodami a destilovanou vodou, obě elektrody jsou připojeny ke zdroji stejnosměrného napětí na levé straně obrázku. Nad elektrodami je umístěna sonda, připojená k voltmetru. Nevýhodou tohoto uspořádání je možnost přesného posouvání misky pouze v radiálním směru. Kovová sonda byla uchycena pomocí plastové svorky a pohyb v axiálním směru byl prováděn ručním posouváním elektrody nahoru.

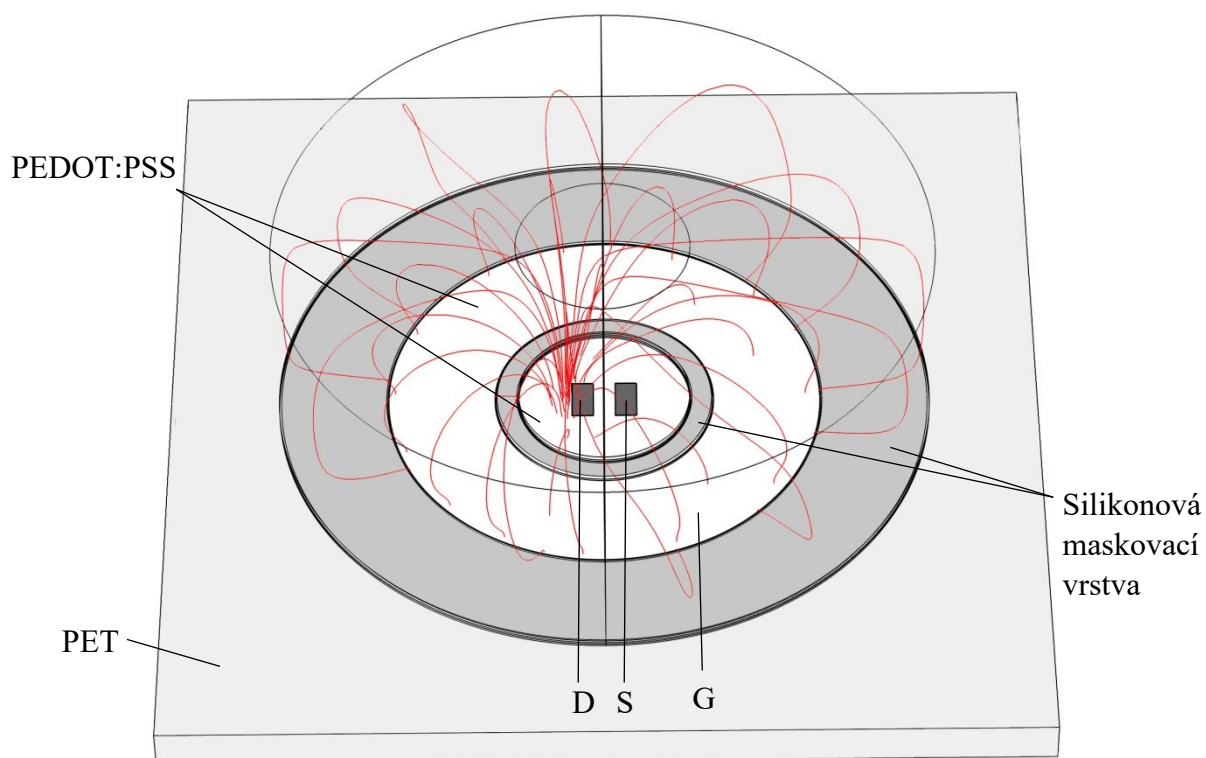


Obrázek 11 – Fotografie rozložení kontrolního experimentu.

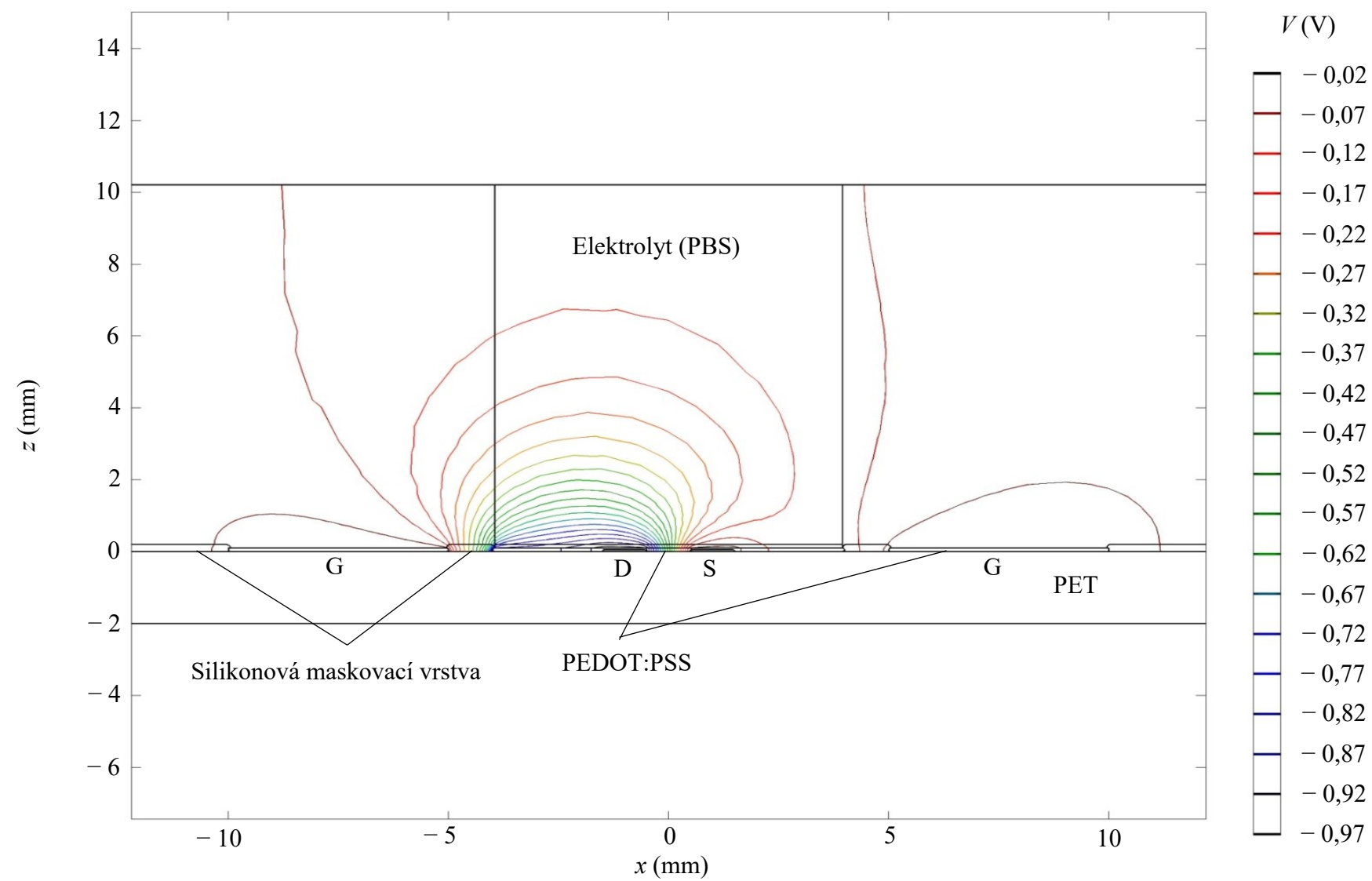
4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Výsledný model OECT

Siločáry elektrického pole v elektrolytu ukazuje obrázek 12. Nejvíce siločar v elektrolytu směřuje do okolí elektrody D. Tomuto výsledku odpovídá rozložení elektrického potenciálu na řezu, jak ho ukazuje obrázek 13. Největší změny potenciálu v axiálním směru (z na obr. 13) se odehrávají nad elektrodou D a na rozhraní PEDOTu:PSS a silikonové maskovací vrstvy v prostoru mezi el. D a G. Největší změny v radiálním směru (x na obr. 13) jsou v mezerách mezi elektrodami D a G, a D a S.

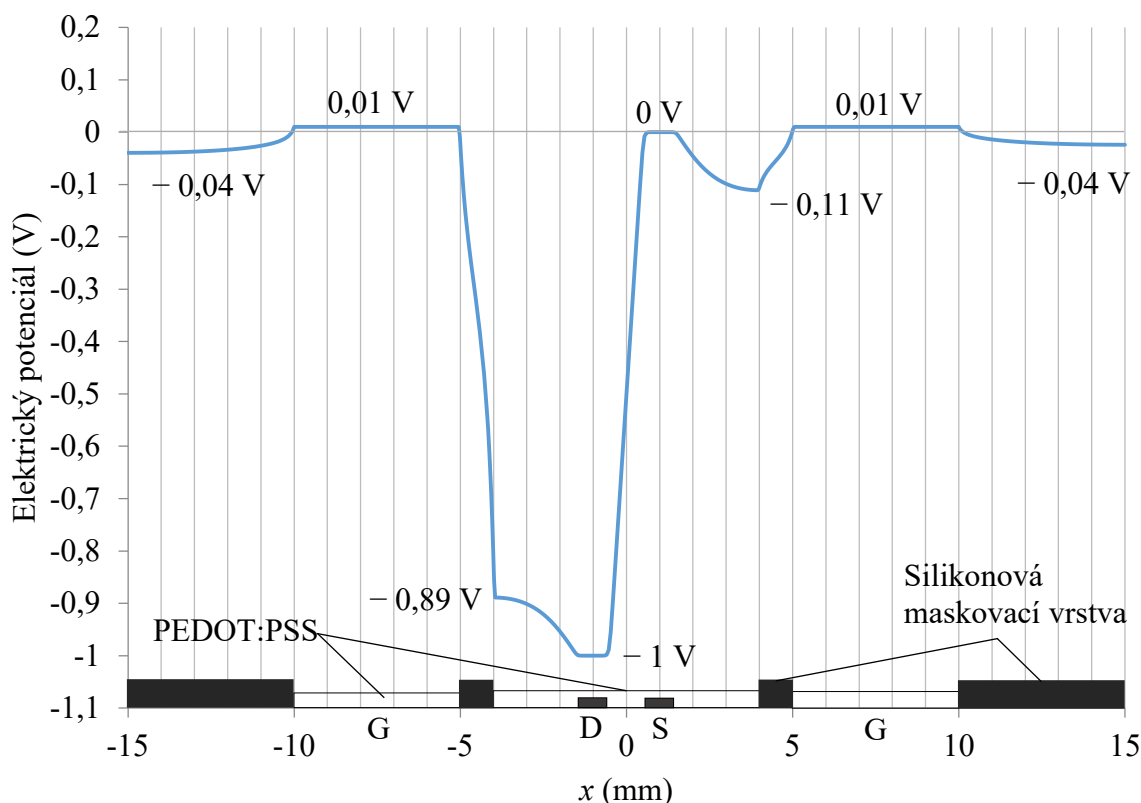


Obrázek 12 – Siločáry elektrického pole v elektrolytu.



Obrázek 13 – Ekvipotenciální čáry na řezu středem celkového modelu.

Do následujících obrázků byla pro větší přehlednost naznačena geometrie OECT. Průběh elektrického potenciálu na povrchu soustavy elektrod ukazuje obrázek 14. Konstantní potenciál 0,01 V, vložený na el. G v oblasti maskovací vrstvy velmi rychle klesá na hodnotu $-0,89$ V na okraji polymerní vrstvy. Na povrchu polymerní vrstvy potenciál pomalu klesá až na konstantní hodnotu -1 V na el. D. Potenciál nad polymerním kanálem následně rychle roste, až na konstantní hodnotu 0 V na el. S. Na zbytku povrchu polymerní vrstvy potenciál mírně klesá, až na hodnotu $-0,11$ V na okraji maskovací vrstvy. V oblasti maskovací vrstvy poté potenciál opět stoupá na hodnotu V_g . V maskovací vrstvě za elektrodou G potenciál postupně klesá k hodnotě $-0,04$ V na obou stranách.



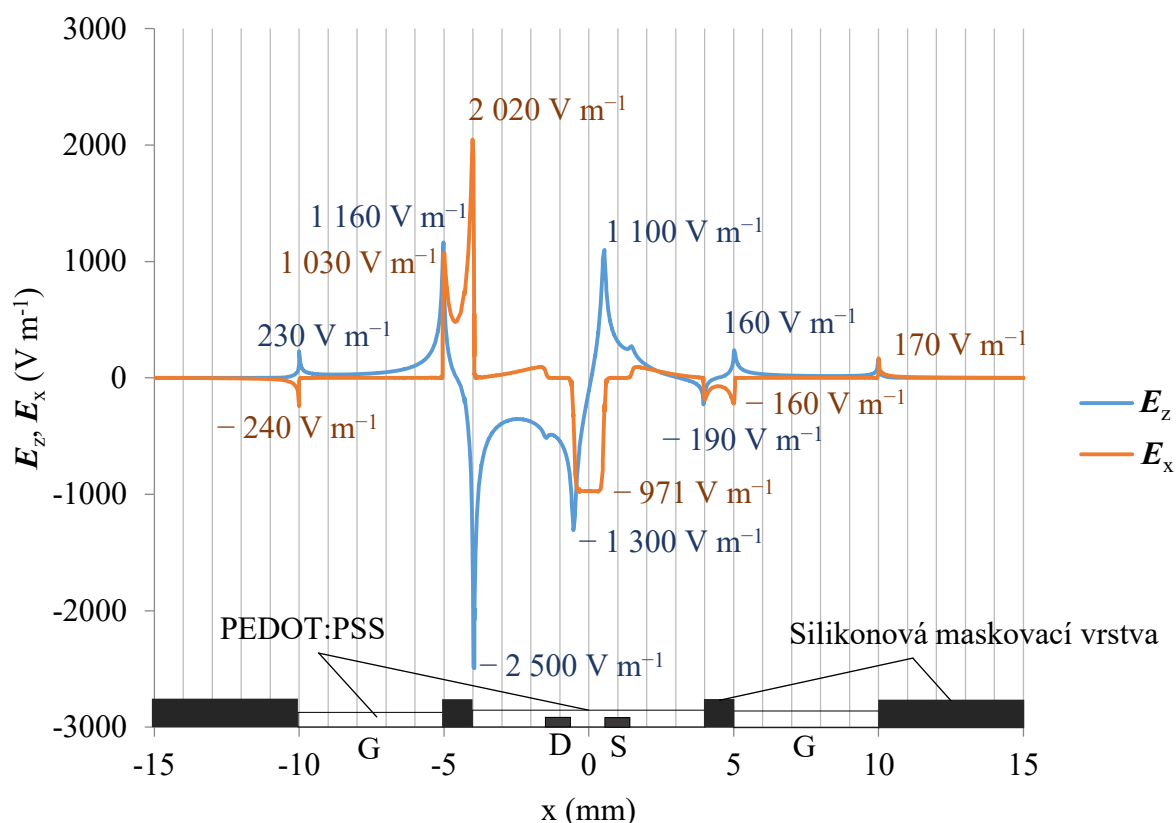
Obrázek 14 – Graf změn elektrického potenciálu na povrchu systému elektrod.

Obrázek 15 zachycuje průběh radiální (osa x na obr. 13) a axiální (osa z na obr. 13) složky intenzity el. pole na povrchu soustavy elektrod. Vývoj obou složek intenzity lze nejlépe popsat pomocí srovnání s průběhem elektrického potenciálu a namodelovanými ekvipotenciálními čarami, přičemž je třeba vycházet ze zásady, že intenzita elektrického pole směřuje od kladného náboje k zápornému. Dále je v grafu zohledněna orientace vektoru – pokud směřuje v soustavě souřadnic na obr. 13 k nule (tedy „doleva” nebo „dolů”), je vektor záporný.

Podle obrázku 11 intenzita nad el. G nejprve pomalu roste v axiálním směru. Rychlé změny potenciálu se odehrávají na rozhraní G a maskovací vrstvy, kde intenzita dosahuje hodnot 230 V m^{-1} a 1160 V m^{-1} . V oblasti maskovací vrstvy poté ve svislém směru dochází k malým změnám a intenzita nejprve klesá k nule, aby následně prudce poklesla na minimum -2500 V m^{-1} na okraji polymerní vrstvy. Právě do této oblasti směřují siločáry na obr. 12.

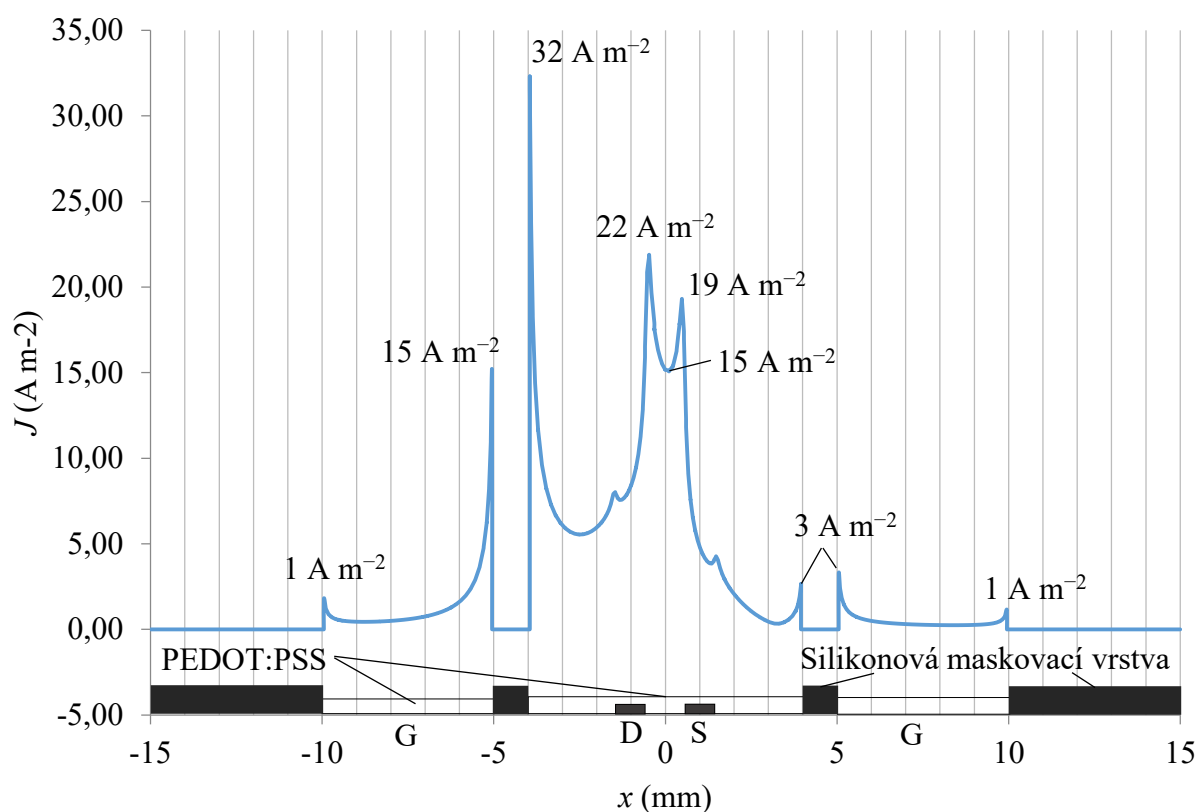
Axiální změny potenciálu se následně opět zmenšují, až do prudkého růstu nad el. D. Na okraji polymerního kanálu dosahuje intenzita hodnoty $-1\,300\text{ V m}^{-1}$. Mezi elektrodami D a S se axiální změny potenciálu opět zpomalují a intenzita klesá. Na této straně polymerního kanálu dopadají siločáry, jejichž vektor směřuje k nule na ose z. Proto je intenzita v této oblasti záporná. Po průchodu počátkem soustavy se potenciál v axiálním směru opět začíná měnit, tentokrát ovšem siločáry směřují do elektrolytu a jejich vektor je tudíž kladný. Na rozhraní polymerního kanálu a elektrody S má intenzita hodnotu $1\,100\text{ V m}^{-1}$. Axiální změny potenciálu poté pomalu ustávají, protože mezi elektrodami S a G je velmi malé napětí. Je možné tu pozorovat malý pokles na rozhraní polymeru a maskovací vrstvy a růst na obou rozhraních maskovací vrstvy a el. G.

Potenciál v radiálním směru se mění nejvíce v oblastech mezi elektrodami. Na povrchu el. G s konstantním napětím je intenzita pochopitelně nulová. Rychlé změny potenciálu nastávají na rozhraních el. G s maskovací vrstvou a polymerní vrstvou, kde intenzita dosahuje hodnot $1\,030,00\text{ V m}^{-1}$ a $2\,020,00\text{ V m}^{-1}$. Následně radiální složka intenzity opět klesá k nule. V oblasti mezi elektrodami D a S opět nastávají rychlé změny potenciálu, vektor intenzity směřuje k elektrodě D a je tudíž záporný. V oblasti polymerního kanálu radiální složka intenzity dosahuje hodnoty $-971,00\text{ V m}^{-1}$. Malé změny napětí se následně odehrávají i v maskovací vrstvě mezi el. S a G a na rozhraní el. G a vnější maskovací vrstvy.



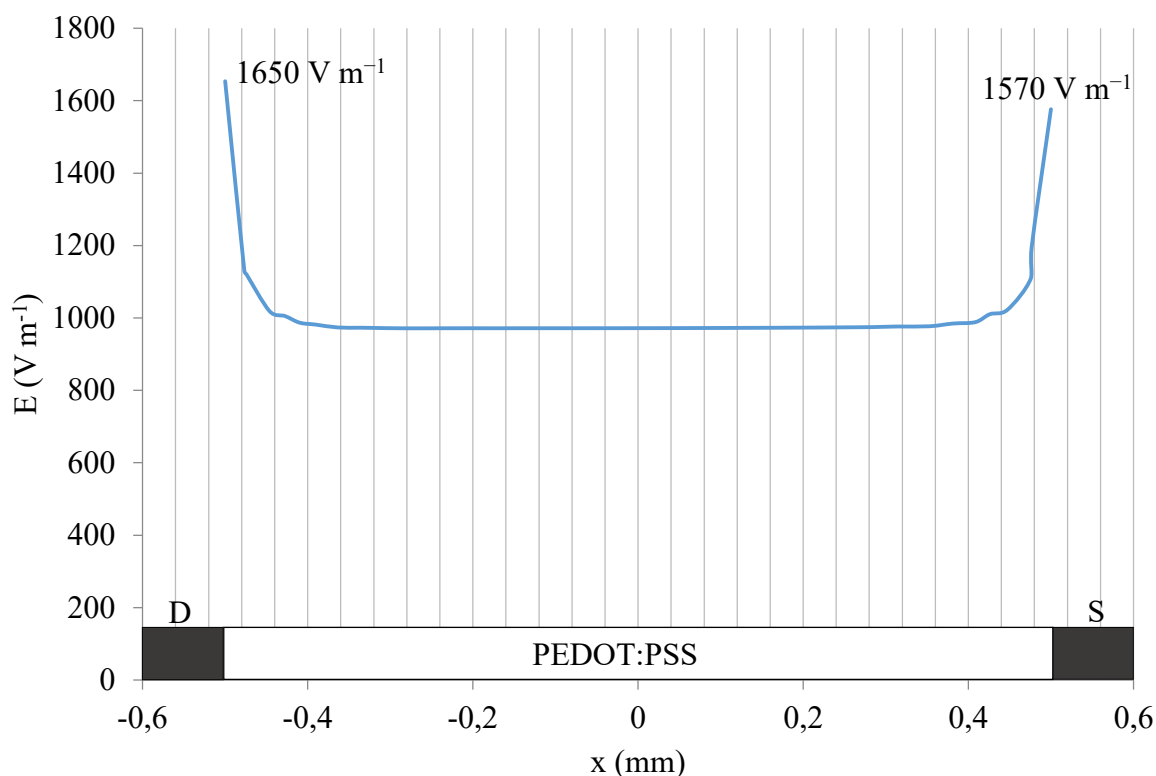
Obrázek 15 – Graf průběhu intenzity elektrického pole na povrchu elektrod.

Průběh velikosti vektoru proudového pole na povrchu elektrod ukazuje obrázek 16. Vývoj velikosti proudového pole kopíruje vývoj intenzity elektrického pole a jejích maxim na rozhraní jednotlivých elektrod. Maximum velikosti proudové hustoty je na rozhraní maskovací vrstvy a polymerní vrstvy, což odpovídá průběhu obou složek intenzity na obr. 15. Ve středu soustavy nad polymerním kanálem dosahuje velikost proudového pole hodnoty 15 A m^{-2} . Povrchem silikonové maskovací vrstvy pochopitelně proud neprochází.



Obrázek 16 – Graf změn velikosti proudové hustoty na povrchu elektrod.

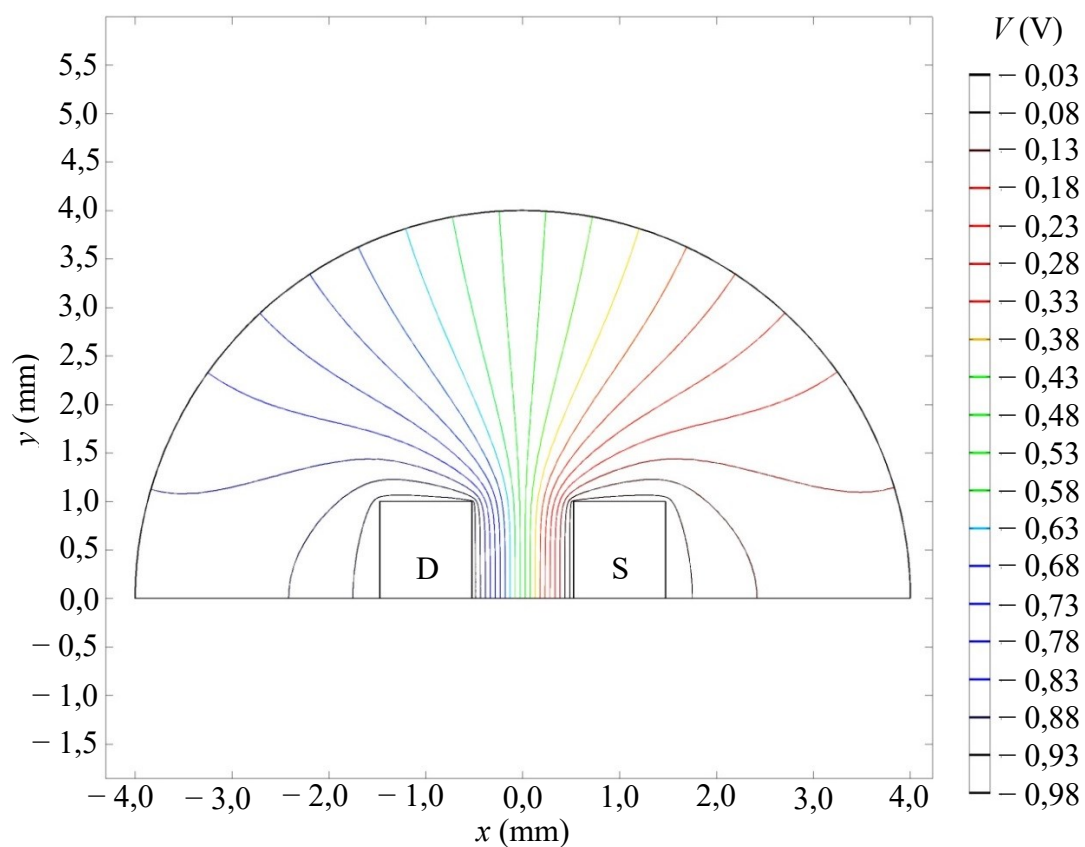
Pro simulaci změn vodivosti polymerní vrstvy je ještě třeba zjistit, zda je nutné počítat se změnami pohyblivosti nosičů náboje vlivem elektrického pole. Tato situace nastává, pokud na částice působí intenzita nad 10^6 V m^{-1} (je splněna podmínka z části 2.1.3). Za tím účelem byl zjištěn průběh velikosti vektoru intenzity v nejužším místě polymerního kanálu, kde dochází k nejprudším změnám potenciálu (obrázek 17). Z uvedených grafů vyplývá, že intenzita dosahuje maxima při 1650 V m^{-1} , na povrchu elektrody pak dosahuje minima při -2500 V m^{-1} . Tyto hodnoty byly zjištěny při maximálním uvažovaném potenciálu V_d , a při výpočtu s nižším potenciálem se velikost intenzity jistě nezvýší. Pohyblivost nosičů náboje tedy lze ponechat konstantní. Velký růst velikosti intenzity na okrajích elektrod na obr. 15 je způsoben tvarem elektrod – ve středu zaoblené plochy dochází k nejrychlejším změnám potenciálu, které se postupně zpomalují.



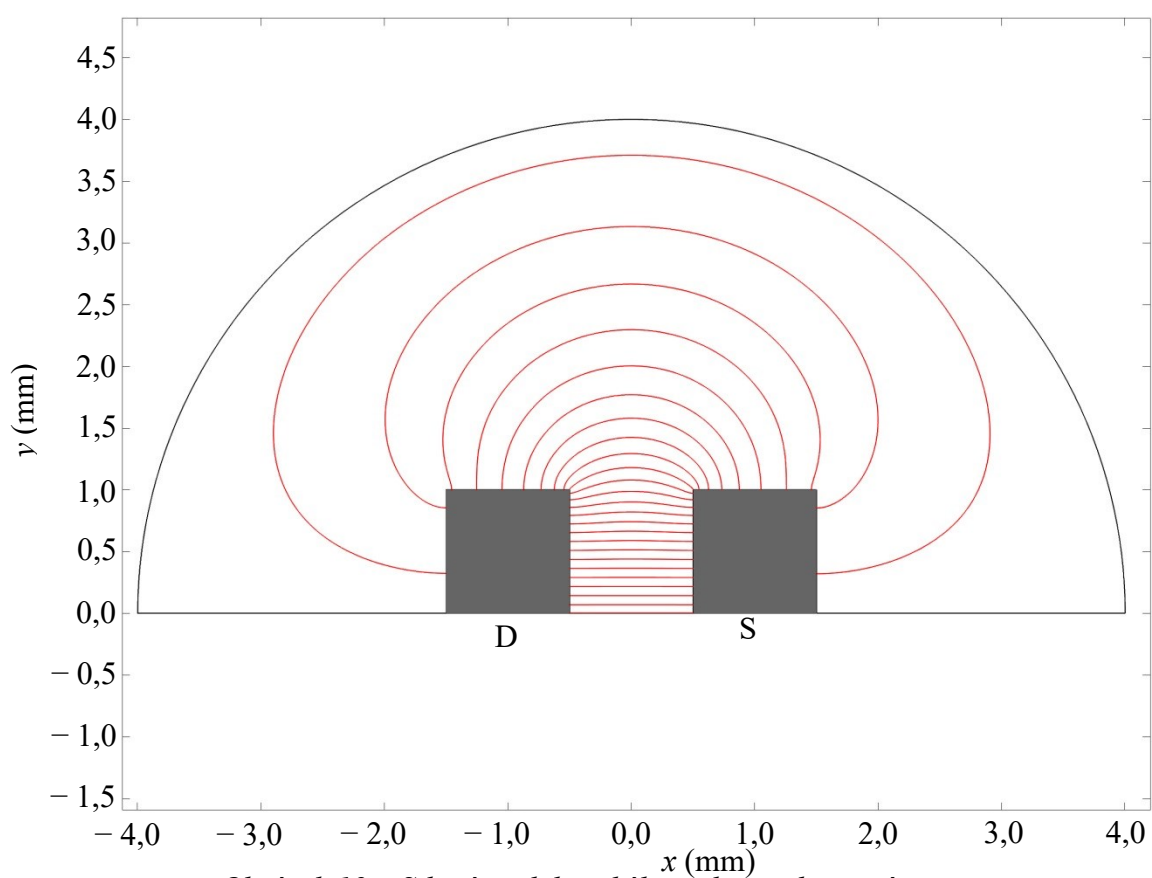
Obrázek 17 – Graf průběhu velikosti intenzity v nejužším místě polymerního kanálu.

Obrázek 18 ukazuje pohled z vrchu na rozložení potenciálu v dílčím modelu polymerní vrstvy. Obrázek 19 a obrázek 20 ukazují siločáry elektrického pole a proudové pole namodelované uvnitř polymerní vrstvy. Čáry byly vykresleny v rovině nejužší části polymerního kanálu, podobně jako obrázek 17. Nejvíce siločar směřuje přímo polymerním kanálem od elektrody S k D. Proudnic proudového pole na obrázku 20 směřují od el. D k S a jsou symetrické.

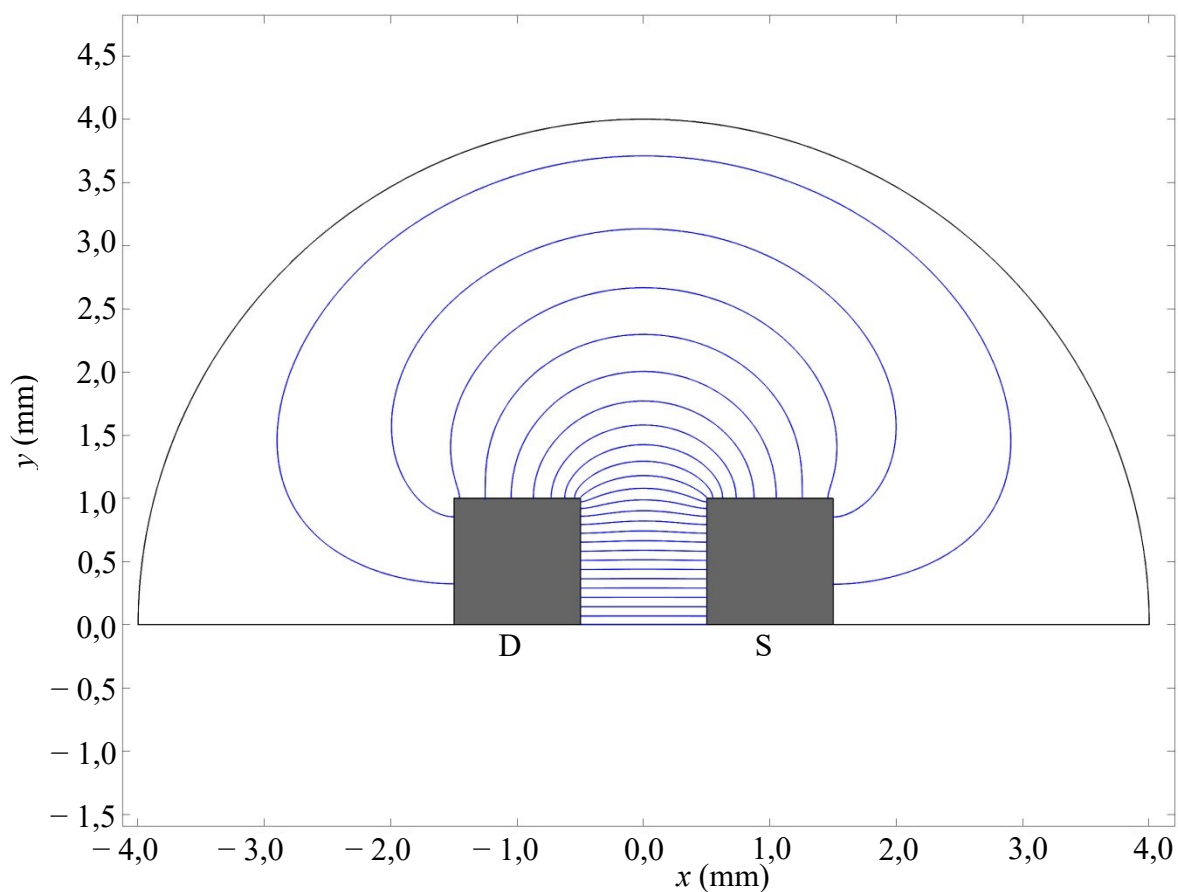
Obrázek 21 ukazuje velikost proudového pole v kolmém řezu středem vrstvy PEDOTu:PSS podle červené čáry na obr. 8. Proudová hustota ve středu polymerního kanálu dosahuje hodnoty $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, poté se rychle snižuje až na hodnotu $2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ na okraji polymerní vrstvy. Rozložení proudové hustoty zde koresponduje s rozložením proudnic na obr. 20. Nejvíce proudnic se nachází mezi elektrodami S a D, proto je v této oblasti největší proudová hustota.



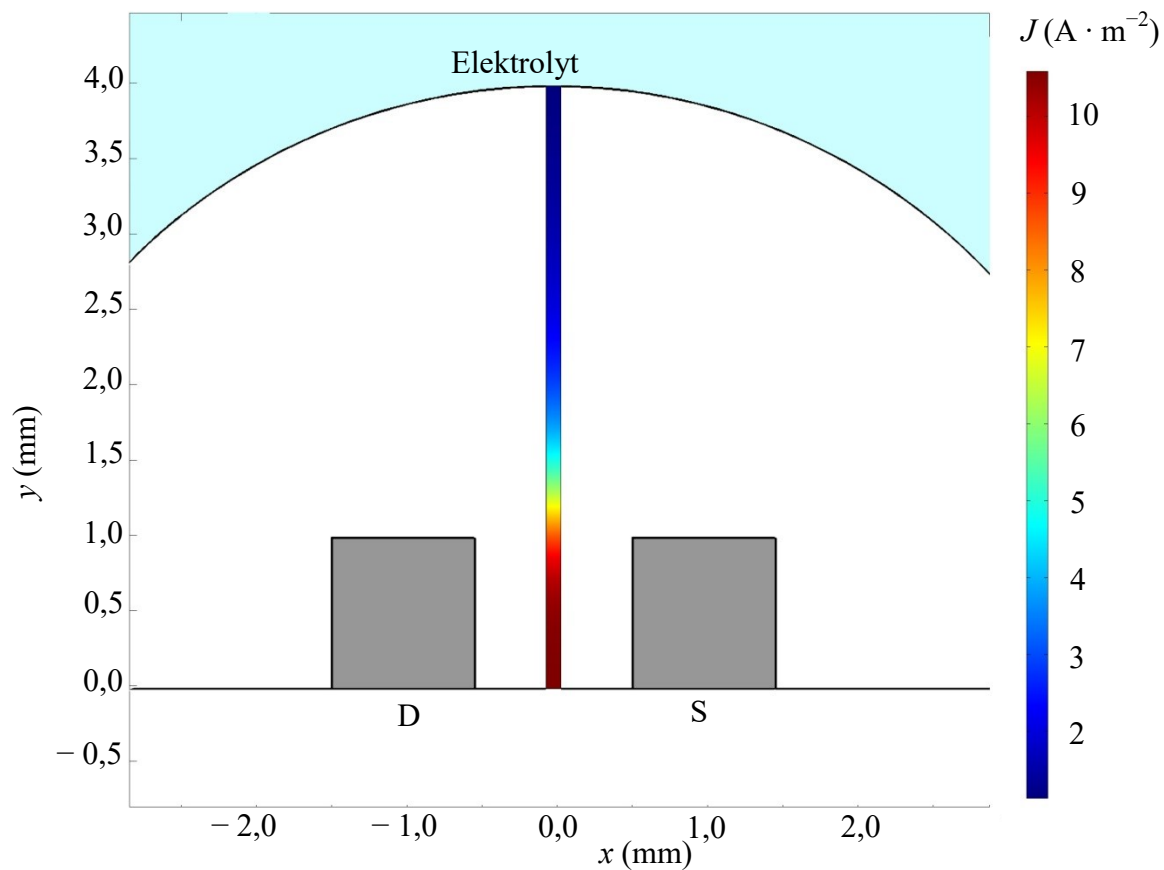
Obrázek 18 – Detailní pohled na ekvipotenciální čáry v polymerní vrstvě.



Obrázek 19 – Siločáry elektrického pole v polymerní vrstvě.

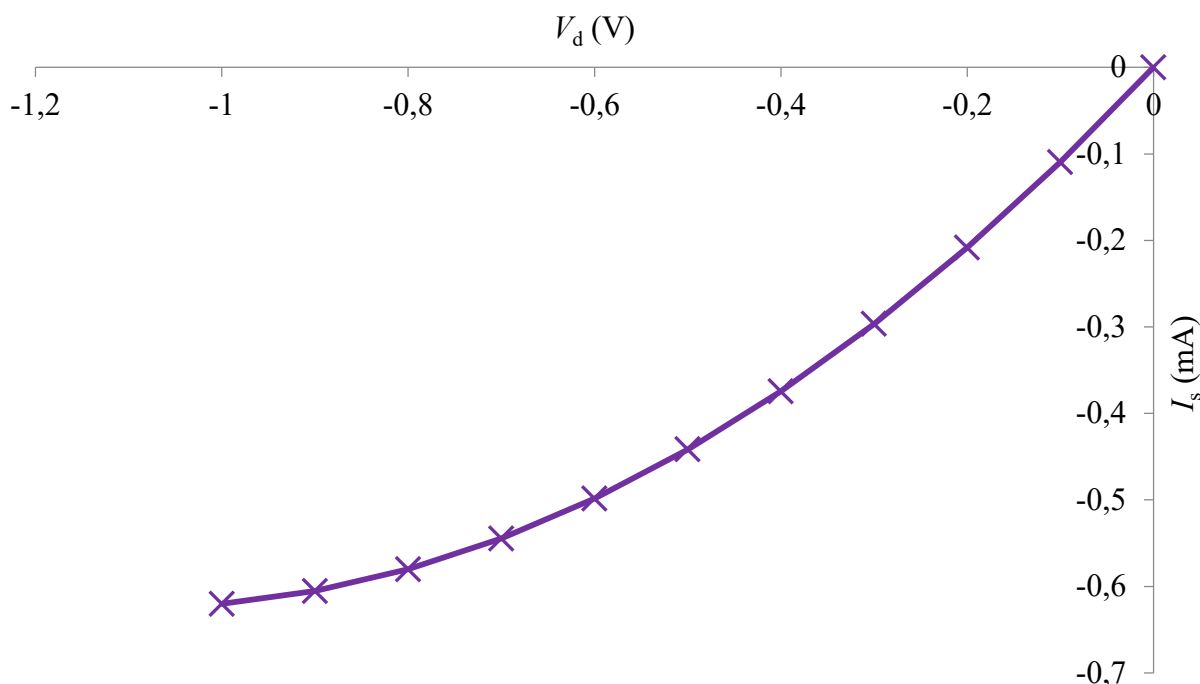


Obrázek 20 – Proudové pole v polymerní vrstvě.

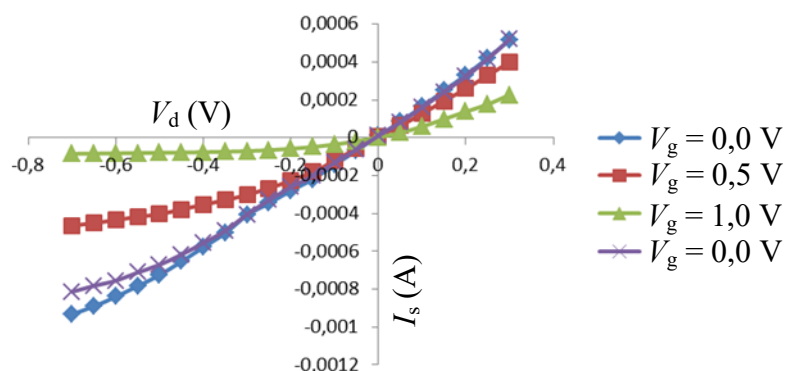


Obrázek 21 – Velikost proudové hustoty v polymerní vrstvě.

Následně byla namodelována výstupní charakteristika tranzistoru. Výstupní proud byl vypočítán v intervalu $V_d = (0; -1)$ s krokem 0,1 V. Potenciál V_g byl 0,01 V a V_p byl 1,1 V. Získanou charakteristiku ukazuje obrázek 22. Naměřené charakteristiky OECT pro různá napětí mezi el. S a D ukazuje obrázek 23.



Obrázek 22 – Voltampérová charakteristika namodelovaného tranzistoru.



Obrázek 23 – Výstupní charakteristiky reálného OECT [42].

Ze srovnání obrázků 22 a 23 vyplývá, že namodelovaná charakteristika pro potenciál V_g blízký nule má podobný průběh, jako charakteristiky naměřené pro $V_g = 0$ V. Namodelované hodnoty proudu jsou oproti experimentálním hodnotám zvýšeny přibližně o 0,2 mA. To může být způsobeno jednak nenulovým potenciálem v modelu, jednak odchylkami experimentálního měření. Vytvořený model je značně idealizovaný – všechna vložená napětí jsou považována za přesná a konstantní a geometrie modelu je dokonale symetrická. Vytvořený model rovněž nedokáže pracovat s vnějšími vlivy, jako je vnitřní odpor použitého voltmetru.

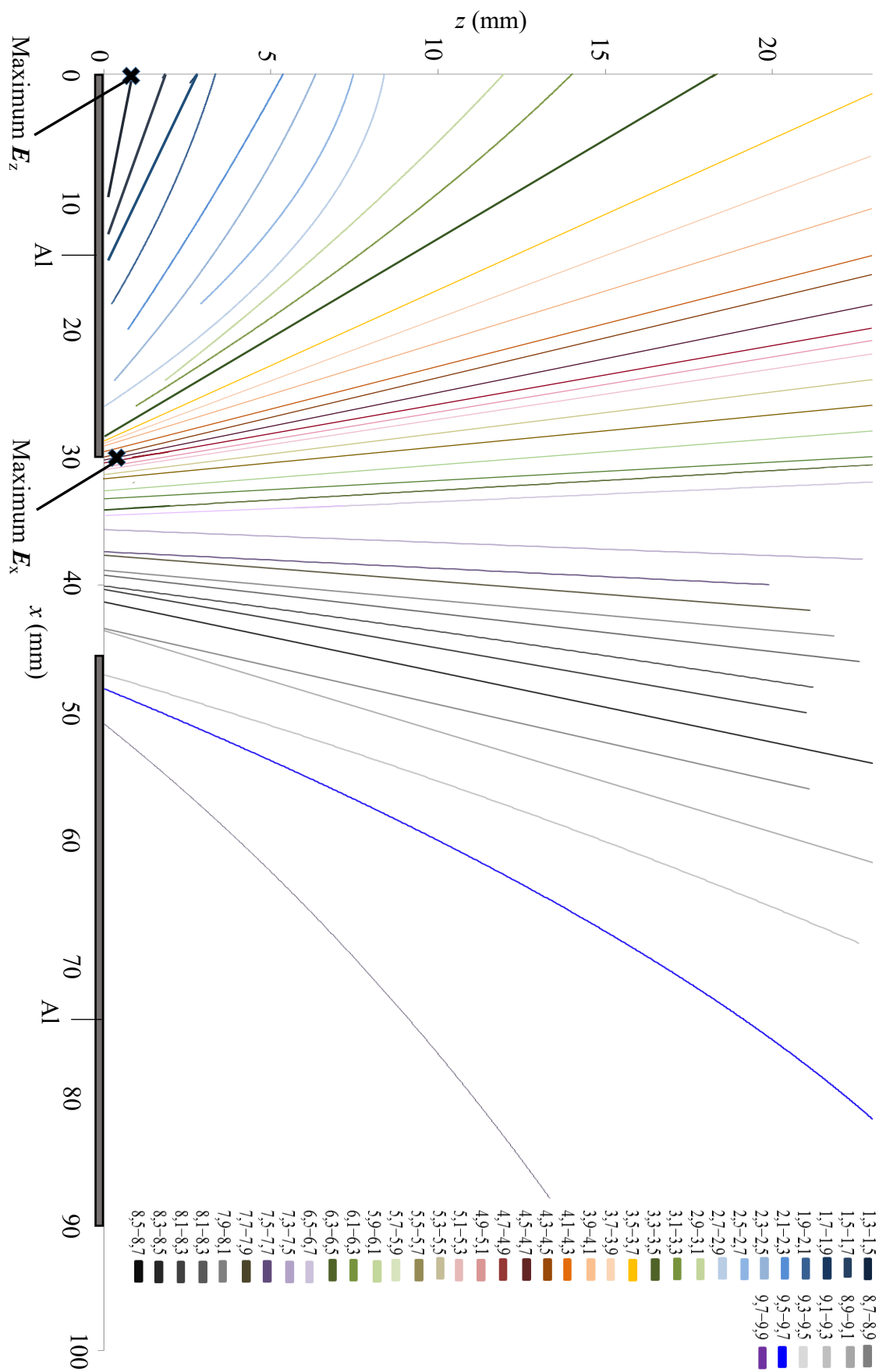
4.2. Výsledky kontrolního experimentu

Získané hodnoty potenciálu byly, pomocí funkce POZVYHLEDAT v MS Excel, rozděleny do intervalů po 0,2 V a souřadnice, odpovídající jednotlivým bodům v intervalu byly vyneseny do grafu na obrázku 24. Pro větší přehlednost byly získané ekvipotenciální čáry proloženy polynomy 2. stupně, případně lineární závislostí v případě rovných čar. Největší změny potenciálu ve svislém se odehrávají nad uzemněnou středovou elektrodou, ve vodorovném směru pak v mezeře mezi elektrodami. Tomu odpovídají maxima intenzity 500 V mm^{-1} pro axiální složku v souřadnicích (0,00; 0,50) mm a 260 V mm^{-1} v souřadnicích (30,00; 0,50) mm pro radiální složku.

Obrázek 24 ukazuje, že v reálném systému se největší změny potenciálu v radiálním směru odehrávají v prostoru mezi elektrodami. V axiálním směru se naopak potenciál nejrychleji mění v prostoru nad elektrodou. Mezi oběma elektrodami musí samozřejmě být dostatečné napětí, aby se změny potenciálu projevíly.

Ve vypracovaném modelu nastává podobná situace v okolí elektrody D (viz obrázek 13). Mezi elektrodami G a D, hlavně na okraji polymerní vrstvy, kde je ještě dostatečně vysoký záporný potenciál, dochází k rychlým změnám a radiální složka intenzity prudce roste, zatímco ve zbytku soustavy je její příspěvek minimální. Totéž platí o polymerním kanálu mezi el. D a S.

Ke změnám potenciálu v axiálním směru naopak dochází hlavně v prostoru nad elektrodou s dostatečným potenciálem. Největší změny potenciálu se zde odehrávají nad el. D, zatímco v oblastech mezi jednotlivými elektrodami změny potenciálu v axiálním směru rychle ustávají. V oblasti mezi elektrodami S a G jsou změny potenciálu příliš malé, takže popsáný trend je méně patrný.



Obrázek 24 – Ekvipotenciální čáry v destilované vodě.

5. ZÁVĚR

V této práci byl vytvořen model organického elektrochemického tranzistoru. Pomocí metody konečných prvků bylo namodelováno rozložení potenciálu v elektrolytu a v soustavě elektrod. Pomocí získaných údajů bylo poté popsáno celkové elektrické pole v OECT, elektrické pole a hustota proudu na povrchu systému elektrod a intenzita elektrického pole v nejužším místě polymerního kanálu. Namodelované celkové elektrické pole bylo rovněž použito pro modelování změn koncentrace nosičů náboje ve vrstvě PEDOTu:PSS a popis změn proudového pole v polymerní vrstvě. Bylo zjištěno, že intenzita elektrického pole v modelovaném OECT nemá dostatečnou velikost k ovlivnění pohyblivosti nosičů náboje.

Bylo zjištěno, že na povrchu polymerní vrstvy převládá axiální složka intenzity elektrického pole, přestože radiální složka má významný příspěvek v oblasti polymerního kanálu mezi elektrodami S a D a v oblasti maskovací vrstvy. Nejvyšších hodnot dosahovaly obě složky intenzity v prostoru mezi el. D a G, protože mezi těmito elektrodami je nejvyšší napětí. Mezi elektrodami S a G je napětí blízké nule, tím pádem nemůže docházet k velkým změnám elektrického potenciálu. V souladu s tímto zjištěním je intenzita mezi el. S a G mnohonásobně menší, než v okolí el. D. Proudové pole na povrchu polymerní vrstvy podle očekávání kopíruje vývoj intenzity el. pole.

Dále bylo popsáno elektrické pole uvnitř polymerní vrstvy. V nejužším bodě polymerního kanálu, tj. na spojnici středů el. S a D, intenzita elektrického pole v blízkosti elektrod prudce roste. Tento jev lze vysvětlit zakřivením elektrod – ekvipotenciální čáry tvoří obálku kovové elektrody a musí přesně kopírovat její tvar. Blízko u okraje elektrod dochází k rychlým změnám potenciálu v radiálním i axiálním směru, ve větší vzdálenosti od elektrody změny v axiálním směru ustávají. Elektrický potenciál ve středové polymerní vrstvě byl pravidelně rozložen, tomuto rozložení odpovídaly siločáry elektrického pole a rozložení proudového pole v polymeru. Proudová hustota dosahuje nejvyšších hodnot mezi elektrodami S a D, což je očekávatelné.

Následně byla namodelována voltampérová charakteristika tranzistoru. Srovnáním s experimentálními výsledky bylo zjištěno, že vypočítané výsledky se blíží naměřeným hodnotám, je zde však patrné zjednodušení oproti skutečnosti – vypracovaný model nepočítá s odchylkami měření, případně s nepřesnostmi při přípravě tranzistoru, ani s vnějšími vlivy. Na vypočítané výsledky je tedy třeba pohlížet jako na značně idealizovanou verzi OECT.

Dále bylo provedeno kontrolní měření mapováním potenciálového pole ve zjednodušené soustavě elektrod. Tento experiment sestával z dvojice soustředných, rotačně symetrických elektrod v nádobě s destilovanou vodou. Bylo zjištěno, že změřené rozložení potenciálového pole souhlasí s výsledky modelu celkového elektrického pole v OECT i přes značné zjednodušení experimentu.

Model musel být z důvodu nedostatečné výpočetní kapacity značně zjednodušen, protože nebylo možné nasimulovat děje v elektrické dvojevrstvě na rozhraní polymerní vrstvy a elektrolytu. Správné namodelování těchto dějů by v budoucnu mohlo značně zpřesnit výsledky modelu. Děje v elektrické dvojevrstvě byly za absence použitelného modelu aproximovány konstantním závěrným napětím.

V budoucnosti bude třeba upravit geometrii modelu, aby se více blížila své reálné předloze. Je tedy třeba změnit tvar polymerní vrstvy jak u el. G, tak u středové vrstvy. Zároveň může být upraveno umístění elektrod S a D. Nejdůležitější úpravou ale bude změna tloušťky polymerní vrstvy na reálnou hodnotu. Tloušťka polymerní vrstvy a elektrod použitá pro modelování byla kompromisem mezi správností výsledků a výpočetním výkonem, který byl k dispozici. Pro přesnější namodelování polymerní vrstvy tedy bude patrně třeba zajistit výkonnější počítač. Namodelování správných voltampérových charakteristik je stále možné, neboť použití závěrného napětí a nastavení jeho konstantní hodnoty úplně eliminuje tloušťku polymerní vrstvy z výpočtů.

Pro další modelování se nabízí dvě cesty. Jednou z nich je úplný popis OECT pomocí Poissonovy, Nernst-Planckovy a Butler-Volmerovy rovnice, za použití přesné geometrie reálného OECT. Tímto způsobem by mělo být možno získat správnou charakteristiku OECT bez použití jakýchkoli aproximací, bohužel by tento postup byl značně náročný na výkon použitého počítače. Druhou možností pro modelování je zpřesnění geometrie, avšak tloušťka polymerní vrstvy by byla ponechána na zvýšené hodnotě. Poté by byla pomocí experimentálních výsledků zpřesněna hodnota závěrného napětí, použitá pro modelování výstupní charakteristiky. Tento model by vyžadoval mnohem menší výpočetní kapacitu a bylo by v něm možné snadněji experimentovat s vnějšími vlivy, odchylkou měření, případně s odchylkami při výrobě OECT. Zajímavým tématem by bylo i provedení obou navržených metod a jejich srovnání.

6. POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

OECT	Organický elektrochemický tranzistor
PEDOT	poly(3,4-ethylendioxythiopen)
PSS	polystyrensulfonylová kyselina
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulární orbital
P3HT	poly(3-hexylthiopen-2,5-diyl)
PMMA	polymethylmetakrylát
TFSI	(trifluormethylsulfonyl)sulfonylimid
S	Elektroda source
D	Elektroda drain
G	Elektroda gate
μ	Značka veličiny pohyblivost nosičů náboje
Δ_E	Značka veličiny aktivační energie
k_B	Boltzmannova konstanta
E	Značka veličiny intenzita elektrického pole
T	Značka veličiny termodynamická teplota
Q	Značka veličiny elektrický náboj
q	Elementární náboj
ε	Značka veličiny permitivita
σ_o, Σ	Směrodatná odchylka
J	Značka veličiny proudová hustota
σ	Značka veličiny měrná elektrická vodivost
p	Značka veličiny koncentrace nosičů náboje
v	Značka veličiny objem
C_d	Značka veličiny kapacita
W	Šířka polymerního kanálu
H	Tloušťka polymerního kanálu
L	Délka polymerního kanálu
V	Značka veličiny elektrický potenciál
I	Značka veličiny elektrický proud

G	Značka veličiny elektrická vodivost
f	Korekce na neideální iontový drift
τ	Relaxační čas
γ	Poměr plochy polymerního kanálu a el.G
A	Značka veličiny plocha
t	Značka veličiny čas
g_m	Značka veličiny transkonduktance
DNA	deoxyribonukleová kyselina
NADH	nikotinamidadenin dinukleotid
PET	polyethylentereftalát
PBS	fosfátový pufr (Phosphate Buffered Saline)
φ	Značka veličiny potenciál
x, y, z	Souřadnice kartézské souřadné soustavy
ρ_v	Značka veličiny objemová hustota náboje
N	Značka veličiny tok iontů
c	Značka veličiny koncentrace
D	Značka veličiny difuzní koeficient
R	Molární plynová konstanta
F	Faradayova konstanta
z_i	Značka veličiny nábojové číslo
k	Značka veličiny rychlostní konstanta
α, β	Značka veličiny převodový koeficient

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STRAKOSAS, Xenofon, Manuelle BONGO a Róisín M. OWENS. The organic electrochemical transistor for biological applications. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2015, 132(15), 14 [cit. 2016-02-06]. DOI: 10.1002/app.41735. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.41735>
- [2] BERNARDS, D. A. a G. G. MALLIARAS. Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Functional Materials* [online]. 2007, 17(17), 3538-3544 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1002/adfm.200601239. ISSN 1616301x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200601239>
- [3] BAZANT, Martin Z., Kevin T. CHU a B. J. BAYLY. Current-Voltage Relations for Electrochemical Thin Films. *SIAM Journal on Applied Mathematics* [online]. 2005, 65(5), 1463-1484 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.1137/040609938. ISSN 0036-1399. Dostupné z: <http://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/040609938>
- [4] BAGOTSKY, V. S. Fundamentals of electrochemistry. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, c2006. Electrochemical Society Series. ISBN 978-0-471-70058-6.
- [5] BHATTACHARYA, Pallab, R. FORNARI a H. KAMIMURA. *Comprehensive semiconductor science and technology*. Amsterdam: Elsevier Science, 2011. ISBN 978-0-444-53143-8.
- [6] GUO, Xin, Martin BAUMGARTEN a Klaus MÜLLEN. Designing π -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science* [online]. 2013, 38(12), 1832-1908 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.09.005. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013001196>
- [7] LIAO, Caizhi a Feng YAN. Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors. *Polymer Reviews* [online]. 2013, 53(3), 55 [cit. 2016-02-06]. DOI: 10.1080/15583724.2013.808655. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2013.808665>
- [8] RONCALI, J., P. LERICHE a A. CRAVINO. From One- to Three-Dimensional Organic Semiconductors: In Search of the Organic Silicon? *Advanced Materials* [online]. 2007, 19(16), 2045-2060 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1002/adma.200700135. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200700135>
- [9] COROPCEANU, Veaceslav, Jérôme CORNIL, Demetrio A. DA SILVA FILHO, Yoann OLIVIER, Robert SILBEY a Jean-Luc BRÉDAS. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews* [online]. 2007, 107(4), 926-952 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1021/cr050140x. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr050140x>

- [10] LÖVENICH, Wilfried. PEDOT-properties and applications. *Polymer Science Series C* [online]. 2014, **56**(1), 135-143 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1134/S1811238214010068. ISSN 1811-2382. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S1811238214010068>
- [11] CARAS-QUINTERO, Dolores a Peter BÄUERLE. Efficient synthesis of 3,4-ethylenedioxythiophenes (EDOT) by Mitsunobu reaction. *Chem. Commun* [online]. 2002, (22), 2690-2691 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1039/B207640C. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B207640C>
- [12] INAL, Sahika, Jonathan RIVNAY, Anna I. HOFMANN, et al. Organic electrochemical transistors based on PEDOT with different anionic polyelectrolyte dopants. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2016, **54**(2), 147-151 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1002/polb.23938. ISSN 08876266. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.23938>
- [13] LENZ, Annika, Hans KARIIS, Anna POHL, Petter PERSSON a Lars OJAMÄE. The electronic structure and reflectivity of PEDOT: PSS from density functional theory. *Chemical Physics* [online]. 2011, **384**(1-3), 44-51 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.05.003. ISSN 03010104. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301010411001571>
- [14] NARDES, A. M., M. KEMERINK, R. A. J. JANSSEN, J. A. M. BASTIAANSEN, N. M. M. KIGGEN, B. M. W. LANGEVELD, A. J. J. M. VAN BREEMEN a M. M. DE KOK. Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT: PSS Thin Films. *Advanced Materials* [online]. 2007, **19**(9), 1196-1200 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1002/adma.200602575. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200602575>
- [15] WILSON, Peter, Constantina LEKAKOU a John F. WATTS. A comparative assessment of surface microstructure and electrical conductivity dependence on co-solvent addition in spin coated and inkjet printed poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulphonate (PEDOT. *Organic Electronics* [online]. 2012, **13**(3), 409-418 [cit. 2016-03-28]. DOI: 10.1016/j.orgel.2011.11.011. ISSN 15661199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119911003867>
- [16] WHITE, Henry S., Gregg P. KITTLESEN a Mark S. WRIGHTON. Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1984, **106**(18), 5375-5377 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1021/ja00330a070. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00330a070>
- [17] KHODAGHOLY, Dion, Jonathan RIVNAY, Michele SESSOLO, et al. High transconductance organic electrochemical transistors. *Nature Communications* [online]. 2013-7-12, **4**, - [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1038/ncomms3133. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/ncomms3133>

- [18] ALBORGHETTI, S. a P. STAMENOV. Modeling of Electronic Transport through Metal/Polymer Interfaces in Thin Film Transistors. *ISRN Electronics* [online]. 2013, **2013**, 1-6 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1155/2013/652587. ISSN 2090-8679. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/isrn.electronics/2013/652587/>
- [19] CICOIRA, Fabio, Michele SESSOLO, Omid YAGHMAZADEH, John A. DEFRANCO, Sang Yoon YANG a George G. MALLIARAS. Influence of Device Geometry on Sensor Characteristics of Planar Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Materials* [online]. 2010, **22**(9), 1012-1016 [cit. 2016-03-22]. DOI: 10.1002/adma.200902329. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200902329>
- [20] RIVNAY, Jonathan, Pierre LELEUX, Michele SESSOLO, Dion KHODAGHOLY, Thierry HERVÉ, Michel FIOCCHI a George G. MALLIARAS. Organic Electrochemical Transistors with Maximum Transconductance at Zero Gate Bias. *Advanced Materials* [online]. 2013, **25**(48), 7010-7014 [cit. 2016-03-23]. DOI: 10.1002/adma.201303080. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201303080>
- [21] D'ANGELO, Pasquale, Nicola COPPEDÈ, Giuseppe TARABELLA, Agostino ROMEO, Francesco GENTILE, Salvatore IANNOTTA, Enzo DI FABRIZIO a Roberto MOSCA. Liquid electrolyte positioning along the device channel influences the operation of Organic Electro-Chemical Transistors. *Organic Electronics* [online]. 2014, **15**(11), 3016-3023 [cit. 2016-03-23]. DOI: 10.1016/j.orgel.2014.08.029. ISSN 15661199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119914003577>
- [22] BASIRICÒ, L., P. COSSEDDU, A. SCIDÀ, B. FRABONI, G.G. MALLIARAS a A. BONFIGLIO. Electrical characteristics of ink-jet printed, all-polymer electrochemical transistors. *Organic Electronics* [online]. 2012, **13**(2), 244-248 [cit. 2016-03-25]. DOI: 10.1016/j.orgel.2011.11.010. ISSN 15661199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119911003855>
- [23] BASIRICÒ, Laura, Piero COSSEDDU, Beatrice FRABONI a Annalisa BONFIGLIO. Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors. *Thin Solid Films* [online]. 2011, **520**(4), 1291-1294 [cit. 2016-03-25]. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.188. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609011010297>
- [24] ANDERSSON ERSMAN, Peter, David NILSSON, Jun KAWAHARA, Göran GUSTAFSSON a Magnus BERGGREN. Fast-switching all-printed organic electrochemical transistors. *Organic Electronics* [online]. 2013, **14**(5), 1276-1280 [cit. 2016-03-25]. DOI: 10.1016/j.orgel.2013.02.027. ISSN 15661199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119913000839>
- [25] ROMEO, Agostino, Giuseppe TARABELLA, Pasquale D'ANGELO, Nicola COPPEDÈ, Francesca ROSSI, Roberto MOSCA a Salvatore IANNOTTA. Detection of nano-structured particles with organic electrochemical transistors. *Physica status solidi (c)* [online]. 2015, **12**(1-2), 164-167 [cit. 2016-03-25]. DOI: 10.1002/pssc.201400195. ISSN 18626351. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssc.201400195>

- [26] LIAO, Jianjun, Shiwei LIN, Kai LIU, Yue YANG, RuiRui ZHANG, Wencai DU a Xiaogan LI. Organic electrochemical transistor based biosensor for detecting marine diatoms in seawater medium. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2014, **203**, 677-682 [cit. 2016-03-25]. DOI: 10.1016/j.snb.2014.07.052. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400514008806>
- [27] TARABELLA, G., P. D'ANGELO, A. CIFARELLI, A. DIMONTE, A. ROMEO, T. BERZINA, V. EROKHIN a S. IANNOTTA. A hybrid living/organic electrochemical transistor based on the *Physarum polycephalum* cell endowed with both sensing and memristive properties. *Chem. Sci* [online]. 2015, **6**(5), 2859-2868 [cit. 2016-03-25]. DOI: 10.1039/C4SC03425B. ISSN 2041-6520. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4SC03425B>
- [28] YAO, Chunlei, Changyan XIE, Peng LIN, Feng YAN, Pingbo HUANG a I-Ming HSING. Organic Electrochemical Transistor Array for Recording Transepithelial Ion Transport of Human Airway Epithelial Cells. *Advanced Materials* [online]. 2013, **25**(45), 6575-6580 [cit. 2016-03-25]. DOI: 10.1002/adma.201302615. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201302615>
- [29] COMSOL Multiphysics. COMSOL INC. *Www.comsol.com* [online]. 2016 [cit. 2016-03-29]. Dostupné z: <https://www.comsol.com/comsol-multiphysics>
- [30] *Method for assembling the finite element discretization of arbitrary weak equations, involving local or non-local multiphysics couplings*. USA. US 7519518 B2. Přihlášeno 27.11.2001.
- [31] *Method and apparatus for the specification and automatic derivation of partial differential equations associated with coupled physical quantities in a multiphysics problem*. USA. US 7623991. Přihlášeno 24.11.2009.
- [32] KRABBENHØFT, K. a J. KRABBENHØFT. Application of the Poisson–Nernst–Planck equations to the migration test. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(1), 77-88 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.08.006. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460700169X>
- [33] YAMASHITA, M., C. OTANI, H. OKUZAKI a M. SHIMIZU. Nondestructive measurement of carrier mobility in conductive polymer PEDOT: PSS using Terahertz and infrared spectroscopy. In: *2011 XXXth URSI General Assembly and Scientific Symposium* [online]. IEEE, 2011, s. 1-4 [cit. 2016-05-07]. DOI: 10.1109/URSIGASS.2011.6050616. ISBN 978-1-4244-6051-9. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6050616>

- [34] RUTLEDGE, S. A. a A. S. HELMY. Carrier mobility enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) having undergone rapid thermal annealing. *Journal of Applied Physics* [online]. 2013, **114**(13), 133708- [cit. 2016-05-07]. DOI: 10.1063/1.4824104. ISSN 00218979. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/114/13/10.1063/1.4824104>
- [35] Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate). *Sigmaaldrich.com* [online]. 2016 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/655201?lang=en®ion=CZ>
- [36] JOHNSON, Audrey M., Donald R. SADOWAY, Michael J. CIMA a Robert LANGER. Design and Testing of an Impedance-Based Sensor for Monitoring Drug Delivery. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2005, **152**(1), H6- [cit. 2016-05-07]. DOI: 10.1149/1.1824045. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1824045>
- [37] Optical constants of Ag (Silver). *RefractiveIndex.INFO* [online]. 2008 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://refractiveindex.info/>
- [38] Services – Dielectric Constants. *Krohne.com* [online]. [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://krohne.com/en/services/dielectric-constants/>
- [39] YOGO, T., Y. URANO, A. MIZUSHIMA, et al. Selective photoinactivation of protein function through environment-sensitive switching of singlet oxygen generation by photosensitizer. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2008, **105**(1), 28-32 [cit. 2016-05-07]. DOI: 10.1073/pnas.0611717105. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0611717105>
- [40] M245 PBS. *Amresco-inc.com* [online]. 2016 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://www.pnas.org/content/suppl/2008/01/14/0611717105.DC1>
- [41] Phosphate-buffered saline (PBS). *Cold Spring Harbor Protocols* [online]. 2006 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://cshprotocols.cshlp.org/content/2006/1/pdb.rec8247>
- [42] SALYK, Ota, Lukáš OMASTA, Martin VALA a Martin WEITER. *Organic Sensor for Cardiomyocytes Research*. Brno, 2016.